ALESSANDRA STEVANATO
(Organizadora)

AVALIAÇÃO DA RESPOSTA VAPOCRÔMICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS E PIRAZOL A VAPORES DE AMÔNIA

AUTORES:
Andreza Oliveira dos Santos | Adriana Pereira Duarte | Cristiana da Silva
Délia do Carmo Vieira | Janksyn Bertozzi | Alessandra Stevanato

Ano 2023

ALESSANDRA STEVANATO
(Organizadora)

AVALIAÇÃO DA RESPOSTA VAPOCRÔMICA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO DE COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS E PIRAZOL A VAPORES DE AMÔNIA

AUTORES:
Andreza Oliveira dos Santos | Adriana Pereira Duarte | Cristiana da Silva
Délia do Carmo Vieira | Janksyn Bertozzi | Alessandra Stevanato

Atena Editora
Ano 2023

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA E ENGENHARIAS

Avaliação da resposta vapocrômica de compostos de coordenação de cobre(II) com ligantes dicarboxilatos e pirazol a vapores de amônia

Diagramação: Ellen Andressa Kubisty
Correção: Maiara Ferreira
Indexação: Amanda Kelly da Costa Veiga
Revisão: Os autores
Organizadora: Alessandra Stevanato

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A945 Avaliação da resposta vapocrômica de compostos de coordenação de cobre(II) com ligantes dicarboxilatos e pirazol a vapores de amônia / Organizadora Alessandra Stevanato. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2023.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-258-1935-8
DOI: https://doi.org/10.22533/at.ed.358232410

1. Cobre. I. Stevanato, Alessandra (Organizadora). II. Título.

CDD 669.3

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa; 6. Autorizam a edição da obra, que incluem os registros de ficha catalográfica, ISBN, DOI e demais indexadores, projeto visual e criação de capa, diagramação de miolo, assim como lançamento e divulgação da mesma conforme critérios da Atena Editora.

DECLARAÇÃO DA EDITORA

SUMÁRIO

SUMÁRIO

RESUMO

Os compostos de coordenação sintetizados a partir dos compostos de cobre apresentam uma infinidade de aplicações em diversos segmentos, tais como, fármacos, agroquímicos, catalisadores, semicondutores, dentre outros. Estas aplicações favorecem os estudos com cobre e suas propriedades são consideradas relevantes, dentre elas, alta disponibilidade, baixo custo e grande facilidade de coordenação com diferentes tipos de ligantes. O cobre(II) apresenta a subcamada 3d incompleta e a camada 4s contém apenas um elétron que possibilita a hibridização e, por isso, os complexos de cobre podem apresentar geometrias variadas. Os ligantes por sua vez, têm papel fundamental na formação destes compostos de coordenação, pois possuem a capacidade de formar supramoléculas, proporcionando assim uma potencialidade para síntese de materiais com aplicações específicas, por exemplo, em sensores vapocrômicos, desta forma, torna-se interessante estudar esta classe de compostos de coordenação contendo íons cobre(II). Estes dispositivos podem ser viáveis e apresentam características desejáves, tais como: baixo custo de fabricação e características reversíveis em seu uso, possibilitando uma vida útil prolongada. A primeira etapa deste trabalho consistiu na síntese e caracterização dos complexos formados a partir do cobre(II) contendo ligantes dicarboxilicos e pirazol: $[Cu(ox)_2(Pz)_2]$ (C1), $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ (C2) e $[Cu(suc)_2(Pz)_2]$ (C3). A caracterização dos complexos foi realizada pela técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) que permitiu inferir sobre o modo de coordenação dos dicarboxilatos e do ligante pirazol nos compostos sintetizados. A partir dos espectros de infravermelho, observaram-se alterações significativas nas bandas de estiramentos assimétrico e simétrico dos dicarboxilatos e no estiramento NH do grupo pirazol. Por fim, o comportamento vapocrômico dos compostos sintetizados (C1, C2 e C3) foi investigado em diversos ambientes químicos (hidróxido de amônio, acetona, diclorometano e metanol). Todos os compostos sintetizados apresentam comportamento vapocrômico em relação aos vapores de NH_3. Os estudos realizados mostraram que todos os compostos apresentam potencial para aplicações como sensores vapocrômicos (vapores de NH_3), pois as alterações das colorações foram visualmente perceptíveis e comprovadas pelos histogramas RGB. Ainda, o composto C1 apresenta comportamento vaporcrômico reversível.
PALAVRAS-CHAVE: Complexos de cobre(II), ligantes dicarboxilatos, pirazol, sensores vapocrômicos, vapor de amônia.

ABSTRACT

The coordination compounds formed from copper present a multitude of applications in various segments. Therefore, several reasons favor studies with copper, such as its high availability, low cost and great ease of coordination with diferente different types of binders. For the complexes formed from copper(II), in which the incomplete 3d sublayer and a 4s with only one electron allows hybridization and, therefore, copper complexes can have varied geometries. Ligands, in turn, a fundamental role in the formation of these coordination compounds, as they have the ability to form supramolecules and this offers and provides a potential for the synthesis and applications of vapochromic sensors. In general, it is interesting to study the potential of composite compounds containing copper(II) ions as vapochromic sensors because these devices can be viable and have low manufacturing cost and reversible characteristics in their use, allowing the even have an extended service life. The first stage of this work consisted of the synthesis and analysis of complexes formed from copper(II) containing dicarboxylic ligands and pyrazole: $[Cu(ox)_2(Pz)_2]$ (C1), $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ (C2) e $[Cu(suc)_2(Pz)_2]$ (C3) by the technique of vibrational spectroscopy in the infrared region, which allowed us to infer on the mode of coordination of the dicarboxylates used in the synthesis. The coordination compounds obtained were submitted to solid state reactions in order to verify the vapocomic behavior in the face of exposure to vapours of NH3. By the infrared spectra obtained, it was possible to observe significant changes in the asymmetric and symmetrical stretch bands of dicarboxylates and in the NH stretch of the pirazol group. The exposure of the coordination compounds to NH_3,as color changes were visually noticeable and confirmed by RGB histograms. Furthermore, compound C1 displays reversible vaporchromic behavior.
KEYWORDS: Copper complexes(II), dicarboxylatos ligands, pyrozole, vapocromic sensors, ammonia vapor.

INTRODUÇÃO

A química inorgânica é a área da química focada no estudo de compostos não orgânicos. Dentro desta classe destaca-se os compostos de coordenação, os quais têm sido foco de interesse de pesquisa em diferentes segmentos de atuação, tais como, fármacos, agroquímicos, catalisadores, semicondutores, etc.

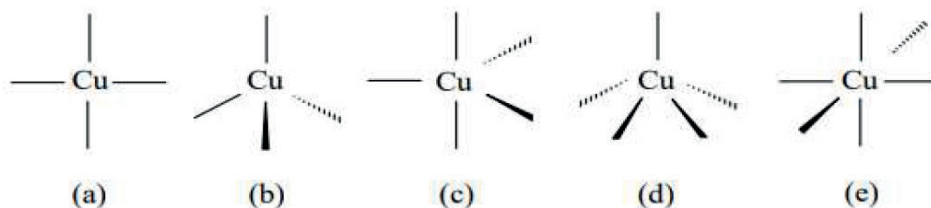
Os compostos de coordenação, conhecidos também como complexos, são formados por um íon ou átomo central, geralmente um metal de transição, rodeados por ligantes cujo número de oxidação excede o do átomo ou do íon central (FARIAS, 2009). Estes ligantes podem ser classificados de acordo com suas cargas (neutra, catiônica ou aniônica) e de acordo com sua denticidade (monodentado, bidentado, polidentado e quelante). Essas espécies podem ser moléculas orgânicas ou inorgânicas, de modo que a condição de um ligante é a sua capacidade de se ligar ao átomo central (SHRIVER, 2008).

Os compostos de coordenação formados pelo do cobre apresentam uma infinidade de aplicações, por exemplo, no segmento de metalofármacos, marcadores biológicos e biosensores. Diante disso, várias razões favorecem os estudos com cobre, tais como, sua alta disponibilidade, baixo custo e grande plasticidade de coordenação (ALBINO; SANTOS; STEVANATO, 2020).

O cobre no estado de oxidação 2+, apresenta a configuração eletrônica $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^9$, que permite transições internas geralmente na região verde e azul do espectro eletromagnético. A subcamada 3d incompleta e uma 4s com apenas um elétron possibilita a hibridização e, por isso, os complexos de cobre(II) apresentam geometrias variadas (HATHAWAY, 1981).

Os complexos de cobre(II) comumente apresentam número de coordenação (tetraédrica ou quadrado planar), 5 (bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada) e 6 (octaédrica), como mostra a Figura 1 (COTTON, 1988).

Diante das propriedades e versatilidade de uso de complexos de Cu^{2+} existe um crescente interesse na elaboração de dispositivos moleculares, tais como, sensores e iossensores (CORREA, 2007).

Figura 1: Geometrias ao redor do centro metálico de cobre (II): (a) quadrado planar; (b) tetraédrica; (c) bipirâmide trigonal; (d) pirâmide de base quadrada; (e) octaédrica.

Fonte: HATHAWAY, 1981.

Neste cenário, podemos considerar à elaboração de estruturas supramoleculares a partir de complexos de Cu^{2+} contendo pseudohaletos e dicarboxilatos, pois, estes ligantes favorecem as possibilidades de interagirem a partir de ligações de hidrogênio com outros átomos da molécula (TAKAHASHI, 2007).

A combinação de duas ou mais espécies químicas, unidas por interações intermoleculares não covalentes (forças de Van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio) e/ou por ligações metal-ligante em compostos de coordenação resultam em sistemas altamente organizados e de elevada complexidade, esses compostos são denominados de supramoleculares (NETTO, 2008).

A importância das supramoléculas pode ser observada na criação de materiais vapocrômicos. Estes compostos podem apresentar uma mudança de cor acentuada (reversível ou não, na região do visível), após sua interação com substâncias voláteis, como por exemplo, os compostos orgânicos voláteis (COVs), muito estudados na área de segurança e meio ambiente. Esses compostos com características vapocrômicas podem ser utilizados como sensores em ambientes saturados, por exemplo, indústrias moveleiras, agroquímicas (ALBINO; SANTOS; STEVANATO, 2020).

Frente a necessidade de padronizar e orientar as empresas sobre os procedimentos obrigatórios relacionados à segurança e ao controle de ambientes que possuem condições insalubres, as normas regulamentadoras (NRs) foram criadas para proteger os funcionários durante o expediente de trabalho. Neste contexto, os sensores vapocrômicos podem ser utilizados nas indústrias que fazem o uso de solventes orgânicos como ferramenta de medição e monitoramento de ambientes saturados, pois estes compostos são prejudicias à saúde do trabalhador ao longo do tempo. Portanto, estes sensores podem trazer diversos benefícios tanto para a empresa quanto para a saúde dos colaboradores.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

- Sintetizar compostos de coordenação de Cu^{2+} contendo ligantes dicarboxilatos, tais como, oxalato, fumarato, succinato e o ligante nitrogenado pirazol.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os compostos de Cu^{2+} utilizando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR);
- Determinar o ponto de fusão ou de decomposição;
- Realizar testes de vapocromismo com os compostos sintetizados para verificar as suas potencialidades frente a vapores de NH3;
- Analisar as alterações de cor frente aos testes de vapocromismo por meio de histogramas RGB.

JUSTIFICATIVA

Estudos envolvendo compostos de coordenação com o cobre são muito interessantes para os pesquisadores, devido as diversas possibilidades e viabilidades de utilização deste composto. Em específico, as aplicações envolvendo o íon cobre(II) são facilmente empregadas devido ao baixo custo, alta disponibilidade e a boa funcionalidade em diversas áreas de pesquisa (TUCZEK; BENSCH, 1995).

Dentre as mais diversas aplicações de compostos de coordenação contendo íons cobre(II) estão os sensores químicos vapocrômicos. Esses dispositivos são responsáveis por detectar vapores em ambientes expostos a solventes orgânicos de maneira rápida e visual. Sua funcionalidade se aplica em diversos segmentos, tais como: indústrias e laboratórios que utilizam em seus processos grande quantidade desses compostos orgânicos voláteis (COVs).

A exposição de longa duração a estes agentes químicos pode trazer ao trabalhador se manuseado de maneira incorreta, problemas de saúde, principalmente nas vias respiratórias, devido aos gases, neblinas, névoas ou vapores. Outra forma de contaminação ocorre pela exposição por contato ou ser absorvido pelo organismo através da pele ou por ingestão (Ministério do Trabalho e Emprego, 2014).

No entanto, mesmo existindo normas que regulamentem os limites de exposição desses componentes tóxicos, por exemplo, o Anexo XI da Norma Regulamentadora 15 (NR 15) que estabelece os limites de exposição aos agentes químicos. Contudo, ainda existem algumas empresas que operam suas atividades produtivas em ambientes que possuem alta concentração desses compostos sem a devida mensuração dos vapores gerados durante a fabricação de seus produtos. Estas práticas podem comprometer a longo prazo, a saúde dos colaboradores e os negócios das empresas (Ministério do Trabalho e Emprego, 2014).

De forma geral, torna-se interessante o estudo da potencialidade de compostos de coordenação contendo íons cobre(II) como sensores vapocrômicos, pois, estes dispositivos podem ser extremamente viáveis economicamente e reversíveis em seu uso, possibilitando que o mesmo tenha uma vida útil prolongada. Também podem auxiliar na identificação e quantificação dos vapores gerados naquele ambiente, de modo a garantir que estes estejam de acordo com o estabelecido pela Norma Regulamentadora NR15. É importante considerar ainda que, estes dispositivos podem promover maior controle dos ambientes de trabalho insalubres, proporcionando maior controle e segurança tanto à empresa e/ou aos laboratórios quanto aos seus colaboradores.

O presente trabalho teve como objetivo investigar metodologias de síntese de compostos de coordenação a partir de íons cobre (II) com diversos ligantes dicarboxilatos e ligante pirazol.

Cobre

O cobre é o terceiro elemento de transição mais abundante do corpo humano (80 – 120 mg) depois do ferro (4,0 – 5,0 g) e do zinco (1,4 - 2,3 g) (HATHAWAY, 1987).

O cobre é obtido por meio do minério calcopirita ($CuFeS_2$), mas também pode ser encontrado na calcocita (CuS_2), malaquita ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), cuprita (CuO_2) e bornita (Cu_5FeS_4). É o vigésimo quinto elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo considerado também como um dos elementos essenciais a vida, por exemplo, uma pessoa adulta pode conter até 100 mg de cobre.

O cobre é um metal de transição localizado na família 11 do bloco d da Tabela periódica, na qual observa-se a localização do cobre (Figura 2). Sua massa atômica é 63,546 g/mol, apresenta uma configuração eletrônica com uma subcamada 3d completa e uma 4s com apenas um elétron ($[Ar]3d^{10}\ 4s^1$). Existem três estados de oxidação possíveis para o cobre, os quais são: 1+, 2+ e 3+ e as respectivas configurações eletrônicas são: $[Ar]3d^{10}$, $[Ar]3d^9$ e $[Ar]3d^8$ (LEE, 1999; NELSON, 2002; SHRIVER, 2008).

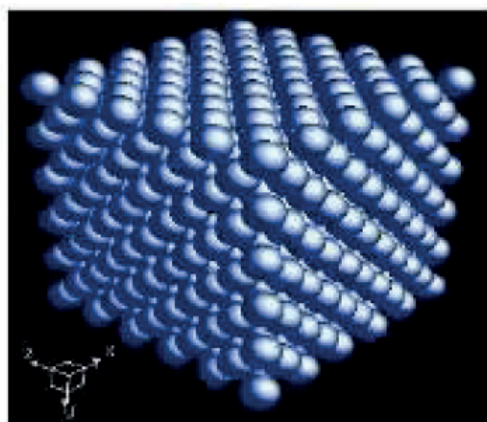
Figura 2: Representação da Tabela periódica que ilustra em destaque o metal de transição cobre e sua localização na família 11 do bloco d.

Fonte: IUPAC, 2023.

Dentre os possíveis estados de oxidação do cobre, o mais estável e comum é o 2+. O íon cúprico (Cu^{2+}) tem configuração $3d^9$ e possui um elétron desemparelhado. Além

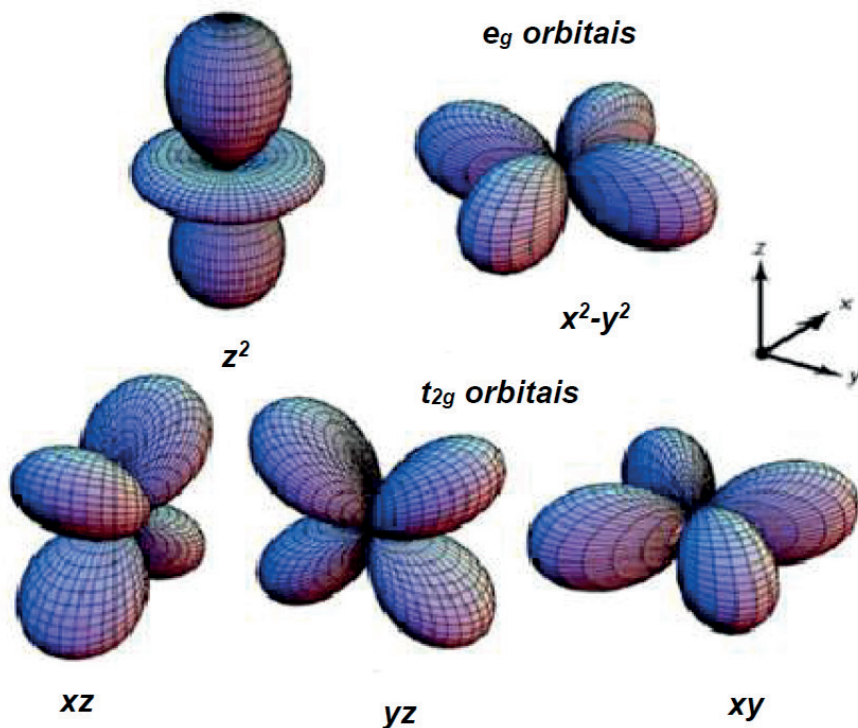
disso, seis dos seus nove elétrons estão organizados nos orbitais de simetria t_2g (dxy, dxz e dyz), enquanto os três elétrons restantes pertencem aos orbitais de simetria eg (dx^2-y^2 e dz^2). Devido à camada *d* não estar devidamente completa, isto possibilita transições do tipo d-d e do tipo paramagnéticas e geralmente, o seus complexos apresentem cor (LEE, 1999).

O cobre apresenta raio covalente de 1,17 Å, raio iônico de 0,77 Å para cátion monovalente (Cu^{+}) e raio iônico de 0.73 Å para cátion bivalente (Cu^{2+}); ponto de fusão de 1.083 ºC, ponto de ebulição de 2.570 ºC; densidade igual a 8,94 $g.cm^{-3}$ a 20 ºC e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) como pode ser observado na Figura 3 (LEE, 1999; SHRIVER, 2008).

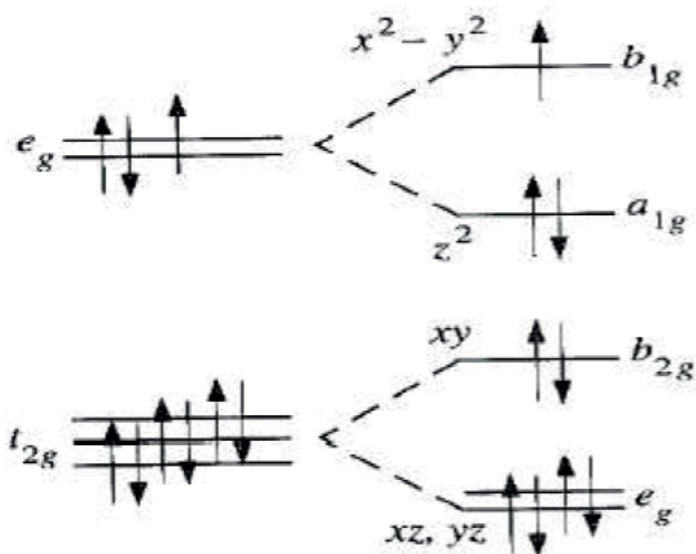
Figura 3. Sistema cristalino cúbico de face centrada (CFC).

Fonte: (LEE, 1999; SHRIVER, 2008).

Química de Coordenação do Cobre(II)

Grande parte dos complexos e dos compostos de Cu(II) apresentam uma estrutura octaédrica distorcida, e são azuis ou verdes. O íon metálico tem a configuração eletrônica $3d^9$, restando apenas um orbital para o qual um elétron pode ser promovido. O ambiente octaédrico em torno do íon provoca o desdobramento dos orbitais *d* do cobre em níveis de menor energia, t_2g, e de maior energia, eg, (Figura 4), devido ao efeito do campo cristalino octaédrico.

Figura 4. Representação espacial dos orbitais t_2g (dxy,dxz,dyz) e eg (dx²-y² e dz²).

Fonte: SHRIVER, 2008.

Os nove elétrons *d* se distribuem da seguinte forma: 6 (t_2g) e 3 (eg). Os três elétrons eg ocupam orbitais dx²-y² e dz²: dois num orbital e o terceiro no outro, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5: Diagrama de nível de energia para configuração d^9 em um campo octaédrico e com distorção tetragonal.

Fonte: HUHEEY 1993.

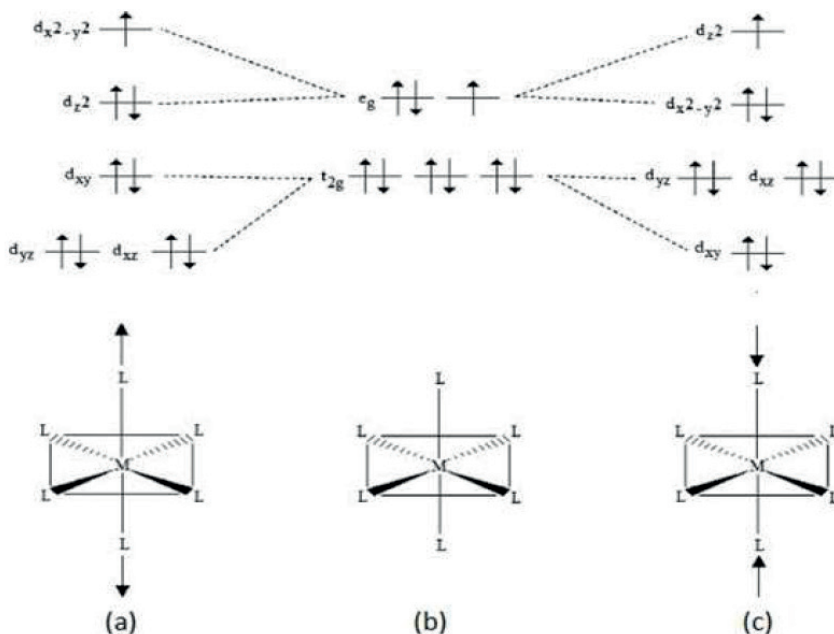
No estado de oxidação 2^+, o íon apresenta a configuração eletrônica $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^9$, que permite transições internas geralmente na região do verde e do azul do espectro eletromagnético. A camada *d* incompleta possibilita a formação de complexos com geometrias bastante variadas, para as que apresentam número de coordenação quatro (tetraédrica ou quadrado planar), cinco (bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada) e seis (octaédrica). Desta forma, dizemos que o número de coordenação corresponde ao número de espaços disponíveis ao redor do átomo ou do íon central, cada um dos quais pode ser ocupado por um ligante monodentado, bidentado, tridentados e polidentados (CORRÊA, 2007).

Quando o íon está em um ambiente com simetria cúbica, ou seja, quando ele apresenta geometrias do tipo octaédrica ou tetraédrica podem ocorrer distorções e por isso ele é, invariavelmente, encontrado em geometrias distorcidas em relação às simetrias regulares. Octaedros regulares são raros já que o estado fundamental eg encontra-se submetido ao forte efeito Jahn-Teller, de modo a favorecer que os seus complexos tenham estruturas octaédrica distorcida, com duas ligações mais longas e quatro mais curtas.

A distorção ocorre porque o orbital dz^2 está ocupado por dois elétrons, ao passo que o orbital dx^2-y^2 está ocupado por um elétron, o que impossibilita que ao longo do eixo +z e -z os ligantes se aproximem tanto do cobre, quanto nos eixos +x e -x e +y e -y, conforme ilustrado na Figura 5 (a) (SOUZA, 2002; LEGENDRE, 2009). São capazes de ocorrer estruturas octaédrica distorcida, com duas ligações mais curtas e quatro mais longas, essa distorção ocorre porque o orbital dx^2-y^2 está ocupado por dois elétrons, enquanto que o

orbital dz^2 está ocupado por um elétron, de acordo com a Figura 6.

Há um grande interesse atualmente na obtenção de polímeros de coordenação capazes de formarem sistemas supramoleculares, sendo estes constituídos de entidades organizadas resultantes da associação de duas ou mais espécies químicas. Este interesse vem sendo pesquisado intensamente nos últimos anos, com especial interesse na elaboração de dispositivos moleculares, tais como sensores e biossensores (CORRÊA, 2007; LEGENDRE, 2007).

Figura 6: Esquema orbital d^9 e distorções de Jahn-Teller.

Fonte: HUHEEY, 1993.

Neste contexto, podemos citar a obtenção de estruturas supramoleculares, a partir de complexos de Cu^{2+} contendo pseudohaletos. Isto acontece devido aos vários modos de coordenação destes ligantes, por poderem se coordenar em ponte ou de forma terminal, como pelas possibilidades de formar ligações de hidrogênio com outros átomos da molécula (TAKAHASHI, 2007).

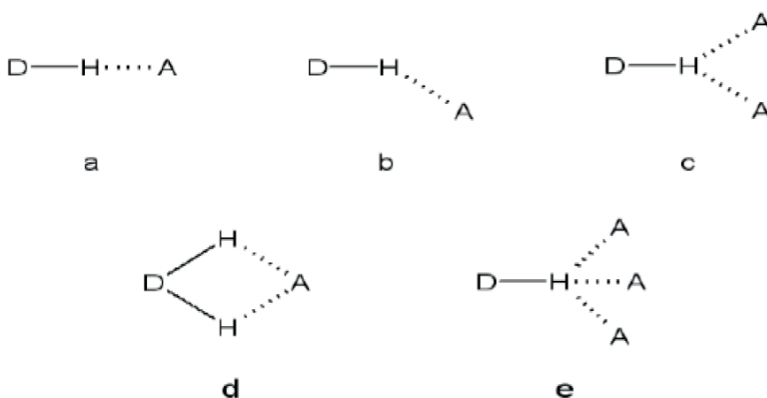
Outra aplicação interessante destes complexos cúpricos é na química hóspede-hospedeiro, uma vez que apresentam cavidades capazes de alojar outras moléculas. A química hóspede-hospedeiro se ocupa da investigação e síntese de compostos orgânicos e inorgânicos altamente estruturados. O hospedeiro é uma molécula ou íon orgânico/inorgânico, capaz de acomodar outras moléculas, denominadas hóspedes. Para que a associação entre ambos ocorra, a cavidade do hospedeiro deve apresentar características

estereoeletrônicas complementares ao hóspede. As forças intermoleculares responsáveis pela associação dos componentes são as ligações de hidrogênio, as interações π-π, forças de Van der Walls, entre outras. Esta capacidade de acomodar moléculas em suas cavidades podem em alguns casos, acarretar outro fenômeno interessante denominado vapocromismo, que consiste na variação da cor do complexo em função de sua exposição a determinados vapores (CORRÊA, 2007).

Química Supramolecular

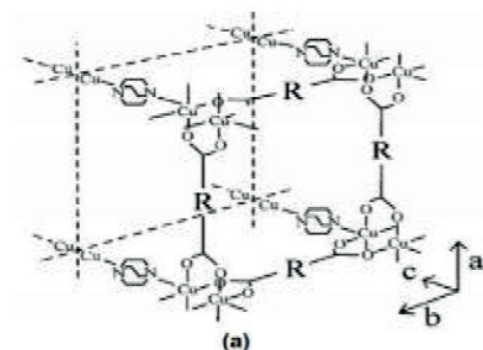
Segundo Araki (2007), a química supramolecular está fundamentada no estudo desses sistemas de organização atômica/molecular e em suas interações sinérgicas, visando à obtenção de novas funcionalidades e propriedades. As ligações de duas ou mais espécies ligadas por interações intermoleculares caracterizadas como forças de Van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e/ou ligações de ligantes metálicos no coordenador do composto são altamente organizadas e complexas. Por possuírem este comportamento, estes compostos são chamados supramoleculares (GODOY NETTO, 2008).

A mais importante interação não covalente no *design* das estruturas supramoleculares é uma ligação de hidrogênio, que consiste em uma ligação dipolo- dipolo entre um doador de próton (D) e um aceptor de próton (A). A importância desta ligação é dada por sua força e alto grau de diretividade, e o alcance de energia dessas ligações são diferentes no intervalo de 4 $KJ.mol^{-1}$ a 120 $KJ.mol^{-1}$ (LEHN, 1995). Esses valores estão em função da acidez do doador de próton, da eletronegatividade do átomo aceptor e do tipo da estrutura adotada pela ligação de hidrogênio, conforme representados na Figura 7.

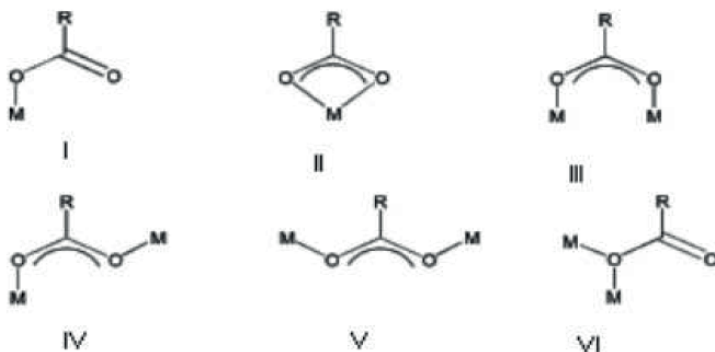
Figura 7: Alguns tipos de ligações de hidrogênio: (a) linear; (b) angular; (c) bifurcada pelo doador; (d) bifurcada pelo aceptor; (e) trifurcada.

Fonte: LEGENDRE, 2009.

Ligantes Dicarboxilatos

De acordo com KEENE, HURSTHOUSE e PRICE (2004), os carboxilatos e dicarboxilatos constituem uma importante classe de ligantes para a formação de sistemas supramoleculares. Estes sistemas quando coordenados ao metal juntamente com ligantes nitrogenados, a distância entre os centros metálicos pode ser modulada nas três direções do espaço (KEENE; HURSTHOUSE; PRICE, 2006), conforme ilustrado na Figura 8, na qual o polímero de coordenação tridimensional pode ser sintetizado a partir do dicarboxilato de cobre(II) e ted (ted - trietilenodiamina).

Figura 8: Estrutura do [Cu(-OOC-R-COO)(-$C_6H_{12}N_2$)0,5]n

Fonte: CORRÊA, 2007.

Os ânions carboxilatos e dicarboxilatos possuem uma grande funcionalidade com relação à sua coordenação a centros metálicos, permitindo a coordenação de maneira monodentada, quelante e fazendo ponte do tipo $\eta^1:\eta^1:\mu 2$ entre dois centros metálicos com diferentes conformações, tais como, syn,syn; syn,anti e anti,anti. A Figura 9 apresenta os diferentes modos de coordenação do ligante citado.

Figura 9: Modos de coordenação de carboxilatos: (I) – monodentado; (II) – quelante; (III) - 1.2- syn, syn, (IV) - 1 .2- syn, anti, (V) - 1 .2- anti, anti, (VI) - 1 .1- syn, anti.

Fonte: CORRÊA, 2007.

Como os carboxilatos podem se coordenar a centros metálicos de várias formas, é constatado em muitos casos que a diferença entre as frequências do estiramento assimétrico ($v_{as}COO$) e simétrico ($v_{s}COO$), $\Delta = v_{as}COO - v_{s}COO$, auxilia na proposição do modo de coordenação destes ligantes ao metal.

Para valores de Δ no intervalo de 130 - 160 cm^{-1}, o ligante está na forma iônica, para Δ entre 200 - 300 cm^{-1}, o carboxilato está coordenado de forma monodentada, para Δ entre 40 - 70 cm^{-1} permanece a coordenação bidentada, e para Δ entre 170 - 200 cm^{-1}, o íon carboxilato se encontra coordenado em ponte ao metal (CORRÊA, 2007).

Ligante Oxalato

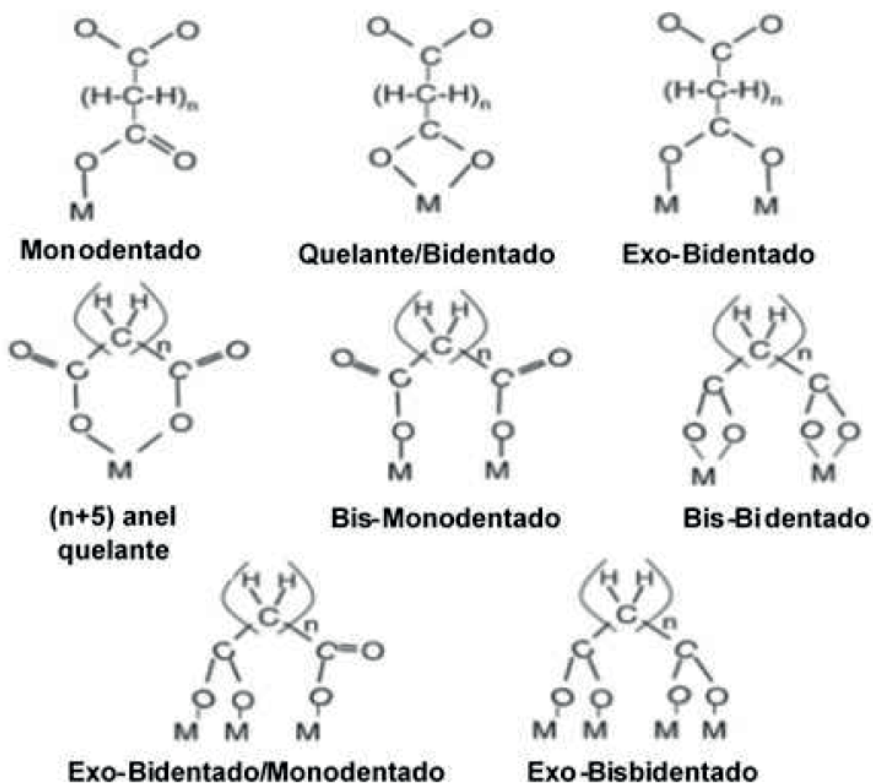
O íon oxalato possui grande facilidade de coordenação bidentada que possibilita fazer uma troca entre dois íons metálicos (JULVE et al, 1984; PEI et al, 1989 apud SINGH B; SINGH, 2000), apresenta ligação em ponte (LÓPEZBANET et al, 2015) e constitui compostos quelantes (COTTON, 1988).

O ligante oxalato é o dicarboxilato mais simples (MARINESCU et al, 2000, p. 527, apud YE; TONG; CHEN, 2005, p. 548) e possui vantagem frente a outros complexos de coordenação de metais que precisam passar por degradação induzida através de calor em óxidos metálicos simples ou em misturas a baixas temperaturas, apresentando a liberação de óxidos de carbono ou hidrocarbonetos, espécies gasosas e água (BÎRZESCU et al, 2014).

Ligante Fumarato

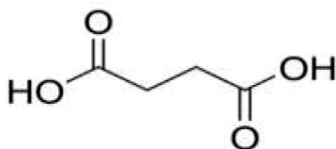
Composto que tem apresentado um interesse na pesquisa de composto de coordenação é o ácido fumárico (C4H6O4) (forma *trans*) ou ácido butenodióico e seu isômero, o ácido maleico (forma *cis*) utilizados na produção de resinas sintéticas, cola para papel, aditivos para elastômeros e na produção de polímeros. Estudos mostram que existe um interesse na pesquisa de compostos de coordenação do ácido fumárico e do ácido maleico na produção de polímeros sintéticos e na produção de estruturas moleculares (SILVA, 2010).

Uma classe de ligantes escolhida para a realização deste trabalho foi a dos dicarboxilatos, devido a sua flexibilidade conformacional, versatilidade de coordenação e habilidade em formar ligações de hidrogênio. A Figura 10 apresenta alguns dos diversos modos de coordenação que esses ligantes podem apresentar. Neste trabalho, os dicarboxilatos utilizados foram os ânions oxalato, fumarato e succinato.

Figura 10. Modos de coordenação dos ânions dicarboxilatos.

Fonte: FERNANDES, 2008.

Ligante Succinato

O ácido butanodióico ou ácido succínico representado na Figura 11, é um ácido dicarboxílico de cadeia alifática e que apresenta fórmula molecular $C_4H_6O_4$.

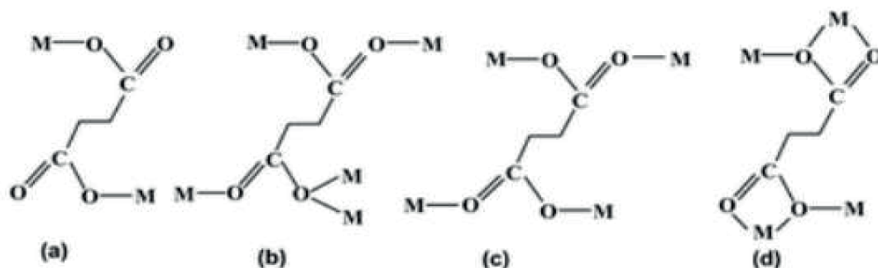
Figura 11. Estrutura do ácido succínico.

Fonte: ChemDraw.

Os dicarboxilatos alifáticos apresentam boa liberdade conformacional, que se apresenta pelos diversos modos de ligação, produzindo uma vasta diversidade de novas estruturas. De maneira geral, os dicarboxilatos alifáticos exibem as seguintes características

(RAO; NATARAJAN; VAIDHYANATHAN, 2004): modos diferentes de ligação, por exemplo, mododentado e/ou bidentado; diferentes orientações cis- trans, átomos de oxigênio tricoordenado, etc.

Tais características favorecem os dicarboxilatos, por exemplo, o ânion succinato e espécies relacionadas em um meio propício de se obter e desenvolver novas estruturas híbridas e os diversos modos conformacionais como pode ser observado na Figura 12.

Figura 12. Diferentes modos de ligação do succinato.

(a) (b) (c) (d)

Fonte: LIMA, 2013.

Ligantes Pirazólicos

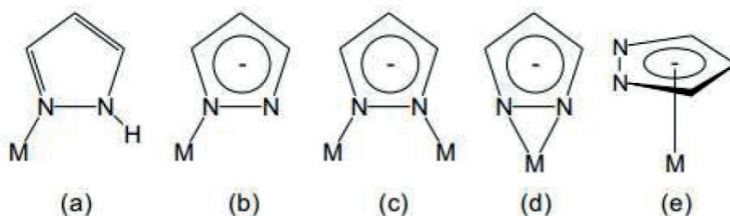
Os azóis são heterociclos aromáticos compostos por um nitrogênio e outro heteroátomo organizados nas posições 1-2 de um anel aromático de 5 membros (JOULE; MILLS; SMITH, 1995). Os compostos pirazóis despertam cada vez mais o interesse da comunidade científica devido ao seu grande potencial biológico como fármaco. As suas principais aplicações são: antitumoral, anti-inflamatória e antibacteriana (REUNIÃO SBQ, 2012). Os pirazóis pertencem à família dos 1,2- azóis, juntamente com os isotizóis e isoxazóis (ACHESON, 1976) representados na Figura 13.

Figura 13. Fórmulas estruturais dos 1,2-azóis.

Fonte: JOULE; MILLS; SMITH, 1995.

Semelhante a piridina, o pirazol apresenta um átomo de nitrogênio que possui um par de elétrons livre disponíveis para coordenação e/ou protonação. Além disso, os pirazóis possuem a facilidade de interagir com íons metálicos por meio de diferentes modos de coordenação (TROFIMENKO; SADIMEENKO, 1996).

Os pirazóis apresentam uma versatilidade de modos de coordenação, podem assim atuar como ligantes neutros monodentados (a), aniônicos monodentados (b), aniônicos exobidentados (c), aniônicos endobidentados (d) ou como ligante pentahapto, η^5 (e), como pode ser observado na Figura 14. Com relação ao modo bidentado dos pirazolatos, podem ocorrer duas possibilidades de coordenação. Quando os dois átomos de nitrogênio do grupo pirazolato se ligam simultaneamente ao mesmo centro metálico, o modo de coordenação é denominado endobidentado. A segunda possibilidade de coordenação envolve o modo exobidentado, no qual o ânion pirazolato atua como ligante ponte entre dois centros metálicos (TAKAHASHI, 2007; NETO, 2008 e FERREIRA, 2008).

Figura 14. Modos de coordenação do pirazol; (a) monodentado, (b) monodentado desprotonado, (c) exobidentado; (d), endobidentado; (e) η5.

Fonte: TROFIMENKO, 1986; SADIMEENKO,1996.

Os pirazóis são compostos promissores na formação de diversas estruturas inorgânicas, facilitando assim a formação de supramoléculas até redes poliméricas, por meio formação de ligações de hidrogênio e/ou ligações coordenadas (BOLDOG; RUSANOV; CHERNEGA; SIELER; DOMASEVITCH, 2001).

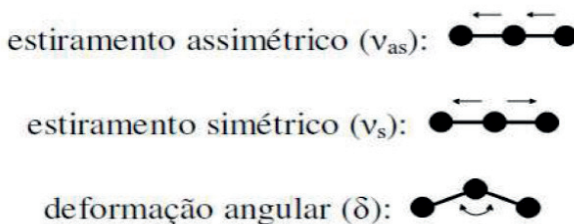
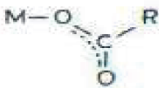
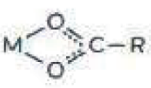
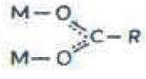
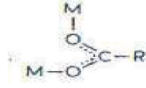
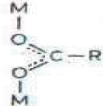
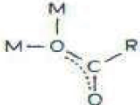
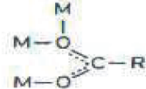
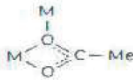
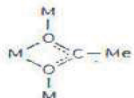
Mediante ligações de hidrogênio, os próprios ligantes pirazólicos livre podem se auto-organizar no estado sólido, formando espécies supramoleculares do tipo dímeros, trímeros, tetrâmeros e cadeias infinitas conhecidas como catâmeros (NETTO, 2008).

Pelo fato dos pirazóis apresentarem dois átomos de nitrogênio diferentes, *N*-pirrólico e *N*-piridínico, tornam-os blocos de montagens promissores na construção de diversas estruturas inorgânicas. Assim, podem ser construídas desde arquiteturas discretas (como triângulos, quadrados moleculares, entre outros) e poliméricas mediante formações de ligações coordenadas até espécies supramoleculares auto-organizadas por ligações de hidrogênio e outras interações. Possibilitando a construção de polímeros de coordenação não covalentes, devido à capacidade de grupos pirazolatos de atuarem como ligantes

exobidentados entre dois centros metálicos adjacentes. A capacidade de ligantes carboxilatos como o pirazol de atuarem como pontes entre centros metálicos também tem sido explorada na obtenção de complexos (NETTO, 2008; FERREIRA, 2008).

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é de grande importância na elucidação de estruturas de diversas classes de compostos de coordenação por permitir identificar determinados grupos funcionais na molécula e o modo de coordenação dos ligantes, de acordo com o estiramento (Figura 15), além de também poder detectar ligações hidrogênio. Com estas finalidades empregou-se a espectroscopia de absorção no infravermelho para amostras no estado sólido (STEVANATO, 2009).

Figura 15. Estiramentos simétrico e assimétrico e deformação angular.

Fonte: STEVANATO, 2009.

Investigação espectroscópica no IV dos carboxilatos

A compreensão dos aspectos básicos da química de carboxilatos metálicos envolve o conhecimento da natureza da ligação M-O ou RCOOM. Devido a simetria dos íons $RCOO^-$, os diferentes modos de coordenação do mesmo não podem ser distinguidos com base apenas no número de vibrações ativas no infravermelho ou Raman dos complexos correspondentes, pois ânions carboxilatos ($RCOO^-$) são ligantes versáteis, capazes de se ligar ao metal de forma monodentada, bidentada, quelato ou em ponte (MEHROTRA E BOHRA, 1983). Esses diversos modos de coordenação ao metal estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Modos de coordenação de carboxilatos e um íon metálico.

Fonte: MEHROTRA E BOHRA, 1983.

O íon carboxilato (COO^-) origina duas bandas, sendo uma intensa, proveniente do estiramento assimétrico (v_{as}), observada entre 1650 e 1550 cm^{-1}, e a outra mais fraca referente ao estiramento simétrico (v_s), que é observada em torno de 1400 cm^{-1}. Para a interação iônica, a absorção (vCOO) do grupo RCOOM ocorre praticamente na mesma região do ânion $RCCO^-$, pois a possibilidade de ressonância é máxima, resultando em um caráter parcial da ligação dupla C-O (NAKAMOTO, 1997; DEACON; PHILLIPS, 1980).

Na interação monodentada, a ordem de ligação C-O é apreciavelmente afetada e uma configuração pseudoéster é obtida, RCOOM. Ocorre um acréscimo no valor da banda de estiramento assimétrico (v_{as} COO^-), um decréscimo no valor da banda de estiramento simétrico (v_s COO^-) e consequentemente um acréscimo no Δv $(COO^-)_{as}$ - $(COO^-)_s$. Valores relativamente altos de Δv (acima de 200 cm^{-1}), normalmente são indicativos de coordenação monodentada, apesar de que alguns autores rejeitam esta generalização, já que baixos valores Δv não descartam a possibilidade de coordenação monodentada, assim como aparecem às vezes valores altos de Δv em compostos onde a coordenação não é monodentada (MEHROTRA E BOHRA, 1983). Alguns exemplos estão ilustrados na Tabela 2.

Tabela 2. Exemplos de complexos carboxilatos monodentados com Δv baixo e bidentado com Δv alto.

Carboxilatos Monodentados	**ν_{as} COO (cm^{-1})**	**ν_s COO (cm^{-1})**	**$\Delta\nu$ (cm^{-1})**
$Ni(O_2CMe)_2(H_2O)_2Py_2$	1550	1412	138
$Zn(O_2CMe)_2(SC(NH_2)_2)_2$	1557	1425	152
Carboxilatos Bidentados	**ν_{as} COO (cm^{-1})**	**ν_s COO (cm^{-1})**	**$\Delta\nu$ (cm^{-1})**
$Sn(O_2CMe)_4$	1635, 1575	1400, 1315	175, 320
	1704, 1560	1440, 1262	120, 440

Fonte: MEHROTRA, BOHRA, 1983.

Este tipo de coordenação monodentada, geralmente aparece em compostos cujos metais pertencem ao grupo 4 da Tabela periódica.

Nas formas de coordenação quelato ou em ponte, os carboxilatos metálicos não mostram muita alteração na ordem de ligação $RCOO^-$, sugerindo valores de Δv próximos ao Δv encontrado para íons carboxilatos, isto é, valores de Δv relativamente baixos (MEHROTRA, BOHRA, 1983).

Sendo assim, espectros vibracionais na região do infravermelho são bastante úteis para o estudo destes compostos, porém, sempre aparecerão divergências entre os autores.

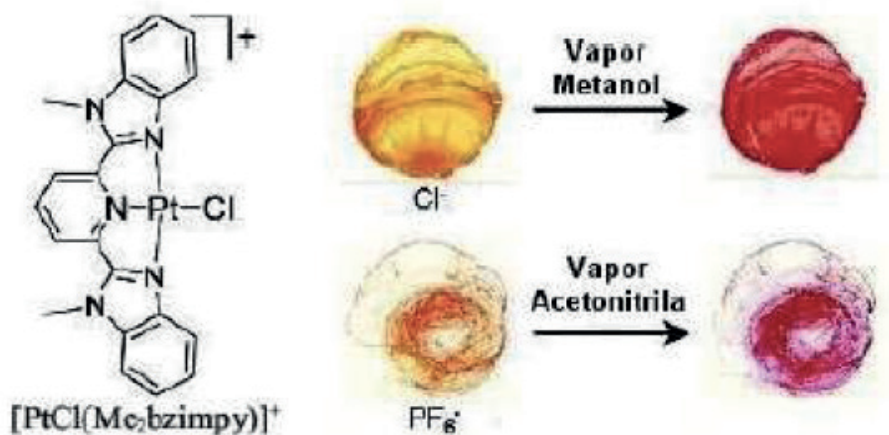
Por meio de estudos de espectroscopia molecular na região do infravermelho de muitos acetatos e trifluoroacetatos, além da determinação de estruturas por raios X Deacon e Phillips concluíram que: considerando-se o valor v como a diferença entre a freqüência de estiramento assimétrico e simétrico do carboxilato [$v_{as}(COO^-)$ - $v_s(COO^-)$], para a estrutura I, os valores de v são muito maiores do que o observado em compostos iônicos. Para compostos envolvendo a estrutura II, o valor de v é bastante inferior àqueles referentes aos compostos de natureza iônica e para a estrutura III essesvalores são muito maiores em relação aos compostos bidentados e próximos aos valores iônicos. De acordo com alguns compostos estudados foram obtidos valores de v iguais a 164 (iônico), 228 (monodentado), 42 (bidentado), 169 cm^{-1} (ligação em ponte) (MEHROTRA, BOHRA, 1983).

Vapocromismo

A capacidade que alguns compostos de coordenação possuem de acomodar moléculas em suas cavidades, podem em alguns casos, acarretar um outro fenômeno conhecido como vapocromismo, que consiste na variação da cor do complexo em função de sua interação com determinados compostos orgânicos voláteis (COVs).

Diante da variedade de compostos que possuem comportamentos vapocrômicos observados na literatura, pode-se citar os complexos $[PtCl(Me_2bzimpy)]X$ (X= Cl^-, $PF6^-$) que são utilizados como sensores para compostos orgânicos voláteis. Estes compostos

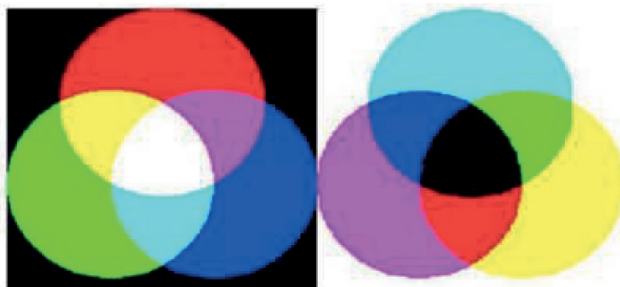
são os primeiros exemplos de complexos de Pt(II) que exibem propriedades vapocrômicas. A Figura 16 apresenta a estrutura proposta para o complexo catiônico, bem como suas interações com vapores de metanol (X = Cl^-) e acetonitrila (X = $PF6^-$), acompanhadas pela mudança em sua cor, de amarelo para vermelho.

Figura 16. Estrutura proposta para o complexo catiônico $[PtCl(Me_2bzimpy)]^+$ (a) e fotografia da exposição destes complexos em vapor de metanol e acetonitrila (b).

Fonte: GROVE, 2004.

Acredita-se que a intercalação reversível destes compostos orgânicos voláteis (COVs) nas cavidades dos complexos perturbe as interações π-*stacking* e dielétricas destes sistemas no estado sólido, sendo, portanto, responsável pela alteração de cor (GROVE, 2004). O fenômeno do vapocromismo em complexos também pode ocorrer por efeito de alteração na esfera de coordenação.

Modelo de Cor RGB

O modelo de cores RGB é o mais utilizado entre o modelo de cores. A teoria do espaço de RGB proposto por Thomas Young (PEDRINI, 2008) é baseada no princípio dos diversos efeitos cromáticos obtidos pela projeção da luz branca através dos filtros vermelho, verde e azul e pela superposição de círculos nas cores projetadas conforme mostra a Figura 17.

Figura 17. Círculos representativos das cores primárias e secundárias do sistema aditivo.

Fonte: Adaptado de (PEDRINI e SCHWARTZ, 2008).

Segundo Souto (2000), a luz branca é produzida se os três círculos coincidirem, sendo uma composição entre as cores primárias aditivas. As cores primárias não podem ser produzidas pela mistura de duas delas, por isso são definidas como cores primárias aditivas. Outras cores são produzidas quando duas cores se misturam: vermelho + azul = magenta; vermelho + verde = amarelo; verde + azul = ciano.

Com a variação da quantidade relativa das cores primárias, uma enorme variedade de cores e tons são produzidas. Por meio de filtros, as cores podem ser retiradas da luz branca, como por exemplo: subtração de vermelho = ciano; subtração de verde = magenta; subtração de azul = amarelo. Essas cores são definidas como cores primárias subtrativas. A Figura 18 mostra o espaço de cores RGB que está representado através de uma figura geométrica denominada de "cubo das cores" (BI e MAX, 1981).

Figura 18. Representação do espaço de cores RGB.

Fonte: Adaptado de (BI e MAX, 1981).

Segundo Souto (2000), as cores primárias vermelho (R, red), verde (G, green) e azul (B, blue) estão em três vértices do cubo, as cores primárias complementares ciano,

magenta e amarelo estão em outros três vértices, o vértice junto à origem é o preto e o mais afastado da origem corresponde à cor branca.

Neste trabalho, o método do sistema de cores RGB foi utilizado para evidênciar por meio de cálculos, se após a síntese dos sensores vapocrômicos houve alterações significativas de cores do ponto de vista de processamento e análise das imagens fotografadas neste trabalho, uma vez que as câmeras digitais, monitores e scanners também utilizam este tipo de sistema de cores.

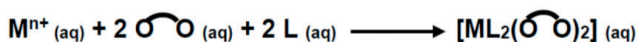
PARTE EXPERIMENTAL

Os complexos de Cu(II) são estáveis ao ar e portanto não requerem o uso de técnicas especiais e de atmosfera inerte para síntese, manuseio e estocagem.

Preparação dos compostos

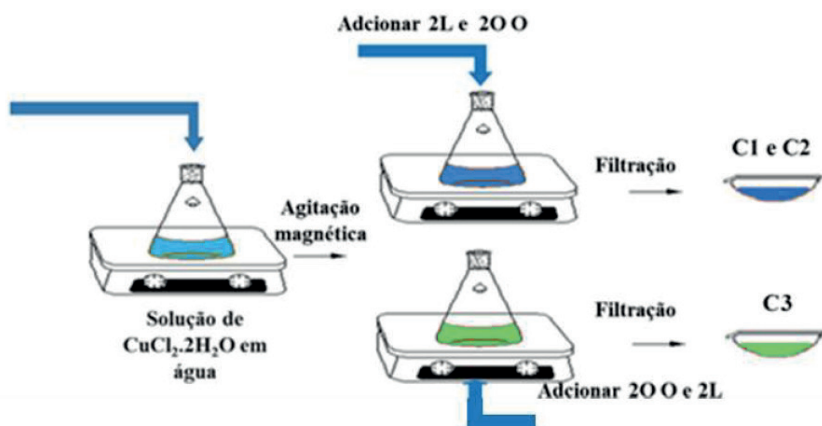
As reações foram conduzidas em capela de exaustão sob atmosfera ambiente e os compostos obtidos foram armazenados em dessecador ao abrigo da luz.

As sínteses foram realizadas partindo de um centro metálico de cobre(II), utilizando ligantes dicarboxilatos e pirazol na razão molar de 1:2:2. Desta forma, pretende-se formar complexos octaédricos conforme reação genérica [ML6]. Sendo:

$$M^{n+}{}_{(aq)} + 2\ O^\frown O_{(aq)} + 2\ L_{(aq)} \longrightarrow [ML_2(O^\frown O)_2]_{(aq)}$$

L = pirazol (pz)

$O^\frown O$ = ligantes dicarboxilatos (oxalato, fumarato e succinato).

Inicialmente, solubilizou-se o sal de cobre(II) em água sob agitação magnética constante e em seguida foi adicionado os ligantes mantendo a seguinte ordem de adição dos ligantes dicarboxilato e pirazol de modo a avaliar o impacto na coordenação dos ligantes ao centro metálico. A Figura 19 representa o esquema a ser seguido durante a síntese.

Figura 19: Esquema de síntese de compostos de coordenação de cobre(II).

Fonte: Autores

No entanto, o método mais frequente empregado para sínteses de complexos metálicos é o das reações de substituição em solução aquosa. Este método consiste na

reação entre um sal de um metal em solução aquosa e um agente de coordenação, para isso adiciona-se um excesso do agente coordenante para deslocar o equilíbrio de um complexo completamente substituído. Teoricamente deve ser possível obter complexos mistos intermediários, porque se sabe que as reações de substituição procedem de forma escalonada.

Caso haja necessidade de uma reação em meio não-aquoso, devido à grande afinidade do centro metálico com a água e/ou o grupo substituinte seja insolúvel em água, pode-se adicionar grupos ligantes alcalino e verifica-se a formação de produto gelatinoso (um hidróxido). Neste sentido, é suficiente para dissolver o grupo ligante em um solvente que seja miscível com água e adicione esta solução a uma solução concentrada do íon metálico. Pode-se preparar complexos metálicos também por reação direta entre um sal anidro e um grupo ligante líquido, pois a presença de excesso de grupo ligante líquido pode ser usada como solvente para a mistura de reação.

Procedência dos Reagentes e Solventes Utilizados

As Tabelas 3 e 4 demostram os reagentes e solventes utilizados bem como suas respectivas marcas comerciais.

Tabela 3. Procedência dos reagentes e solventes utilizados na síntese dos compostos de coordenação.

Reagentes	Procedência	Solventes	Procedência
Cloreto de cobre(II)	Neon	Acetato de etila	Alphatec
Fumarato de sódio	Across	Pentano	Alphatec
Ácido succínico	Dinâmica		
Oxalato de potássio	Dinâmica		
Pirazol	Aldrich		

Fonte: Autores

Tabela 4. Solventes utilizados para o teste de sensibilidade vapocrômica.

Solventes	Fórmula Molecular	Procedência
Acetona	CH_3COCH_3	Alphatec
Fumarato de sódio	CH_2Cl_2	Biotec
Diclorometano	CH_3OH	Alphatec
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Alphatec

Fonte: Autores

Técnicas de Análises dos Compostos

As técnicas de caracterização, bem como as principais informações a respeito dos equipamentos utilizados neste trabalho estão descritos abaixo.

Medidas de temperatura de fusão ou de decomposição

As medidas de ponto de fusão foram realizadas na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, no aparelho digital de ponto de fusão da marca MQ APF-302, com temperatura limite máxima de 350 °C. O equipamento pertence ao Departamento Acadêmico de Química (DAQUI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Londrina.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR). As análises de espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR Spectrometer Spectrum Two, Perkin Elmer, acoplado ao acessório de reflectância total atenuada (ATR/FTIR) e as medidas foram realizadas no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}. O equipamento pertence ao Departamento Acadêmico de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – campus Londrina.

Preparação dos compostos de coordenação

Preparação do $[Cu(C_2O_4)_2(Pz)_2]$ ou $[Cu(ox)_2(Pz)_2]$ (C1); Oxalato = $C_2O_4^{2-}$ = ox; Pz = pirazol

Em um erlenmeyer de 50 mL, uma massa de 0,9982 g ($5{,}855x10^{-3}$ mmol) de cloreto de cobre(II) ($CuCl_2.2H_2O$) foi dissolvida em 1,0 mL de água destilada e a esta solução foram adicionadas gotas de uma solução contendo 2,1972 g ($5{,}948x10^{-3}$ mmol) de oxalato de potássio ($K_2C_2O_4.H_2O$) em 5,0 mL de água destilada e gotas de solução contendo 0,8130 g ($11{,}703x10^{-3}$ mmol) de pirazol ($C_3H_4N_2$) em 3,0 mL de acetato de etila ($C_4H_8O_2$). A reação de complexação foi submetida à agitação magnética por aproximadamente duas horas, após este tempo uma solução azul e o composto foi isolado por filtração e foram feitas sucessivas lavagens com água destilada. Após a lavagem, o composto foi acondicionado em vidro relógio e posteriormente colocado no dessecador, após secagem, o composto C1 foi armazenado em tubo eppendorf.

Preparação do $[Cu(C_4H_2O_4)_2(Pz)_2]$ ou $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ (C2); Fumarato = $C_4H_2O_4$ = fum; Pz = pirazol

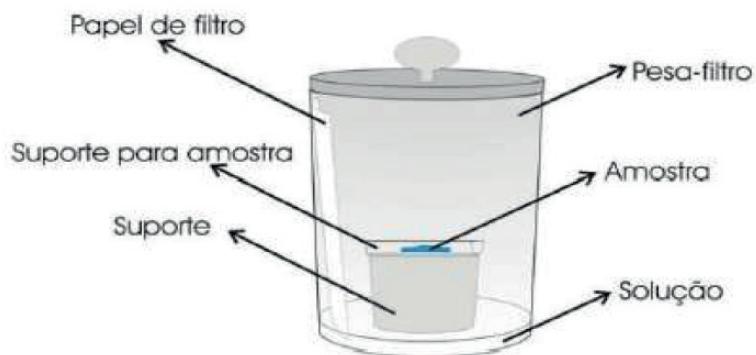
Em um erlenmeyer de 50 mL, uma massa de 1,0402 g (6,102x10^{-3} mmol) de cloreto de cobre(II) ($CuCl_2.2H_2O$) foi dissolvida em 1,5 mL de água destilada e a esta solução foram adicionadas gotas de uma solução contendo 1,9482 g (6,086x10^{-3} mmol) de fumarato de sódio ($C_4H_2Na_2O_4$) em 12,0 mL de água destilada e gotas de solução contendo 0,8675 g (12,487x10^{-3} mmol) de pirazol ($C_3H_4N_2$) em 4,0 mL de acetato de etila ($C_4H_8O_2$). A reação de complexação foi submetida à agitação magnética por aproximadamente duas horas originando uma solução azul claro e o composto foi isolado por filtração e foram feitas sucessivas lavagens com água destilada. Após a lavagem, o composto foi acondicionado em vidro relógio e posteriormente colocado na estufa, após-secagem, o composto C2 foi armazenado em tubo eppendorf.

Preparação do $[Cu(C_4H_4O_4)_2(Pz)_2]$ ou $[Cu(suc)_2(Pz)_2]$ (C3); Succinato = $C_4H_4O_4$ = suc; Pz = pirazol

Em um erlenmeyer de 50 mL, uma massa de 1,0113 g (5,932x10^{-3} mmol) de cloreto de cobre(II) ($CuCl_2.2H_2O$) foi dissolvida em 1,0 mL de água destilada e a esta solução foram adicionadas gotas de uma solução contendo 1,5151 g (6,351x10^{-3} mmol) de ácido succínio ($C_4H_6O_4$) em 12,0 mL de metanol e gotas de solução contendo 0,8232 g (11,849x10^{-3} mmol) de pirazol ($C_3H_4N_2$) em aproximadamente 3,0 mL de acetato de etila ($C_4H_8O_2$). A reação de complexação foi submetida a agitação magnética por aproximadamente duas horas originando uma solução verde e o composto foi isolado por filtração e e foram feitas sucessivas lavagens com água destilada. Após a lavagem, o composto foi acondicionado em vidro relógio e posteriormente colocado no dessecador, após secagem, o composto C3 foi armazenado em tubo eppendorf.

Estudo do comportamento vapocrômico

O estudo do comportamento vapocrômico dos compostos sintetizados foi investigado em um dispositivo experimental ilustrado na Figura 20. Utilizando béqueres de 250 mL, foram adicionados separadamente 25 mL dos seguintes solventes: acetona, diclorometano, hidróxido de amônio e metanol, mantendo o dispositivo tampado com auxílio de uma placa de petri durante 20 minutos para saturar o ambiente com vapores do solvente a ser testado. Após esse período, foi introduzido ao sistema as amostras em béqueres de 10 mL dos complexos de cobre(II) C1, C2 e C3 sobre um vidro de relógio (suporte para amostra) e dispostos sobre o suporte. O dispositivo foi novamente tampado e as amostras foram expostas por 30 minutos.

Figura 20. Dispositivo experimental utilizado para realização dos testes vapocrômicos.

Fonte: LEGENDRE, 2009

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese dos Compostos

Os compostos de coordenação com íons de Cu^{2+} com ligantes dicarboxilatos (oxalato, fumarato, succinato) e pirazol foram sintetizados. A temperatura de fusão ou de decomposição dos compostos foram determinadas.

Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia molecular na região do infravermelho (FTIR) e investigou-se o comportamento vapocrômico desses compostos.

Temperatura de fusão ou de decomposição dos compostos

Na Tabela 5 estão apresentadas as temperaturas de fusão ou de decomposição para os compostos C1, C2 e C3.

Tabela 5. Temperaturas de fusão ou de decomposição para os compostos C1, C2 e C3.

Composto	Sigla	Temperatura de fusão ou de decomposição (ºC)
$[Cu(C_2O_4)_2(Pz)_2]$ ou $[Cu(ox)_2(Pz)_2]$	C1	334,6
$[Cu(C_4H_2O_4)_2(Pz)_2]$ ou$[Cu(fum)_2(Pz)_2]$	C2	>350,0
$[Cu(C_4H_4O_4)_2(Pz)_2]$ ou $[Cu(suc)_2(Pz)_2]$	C3	314,0

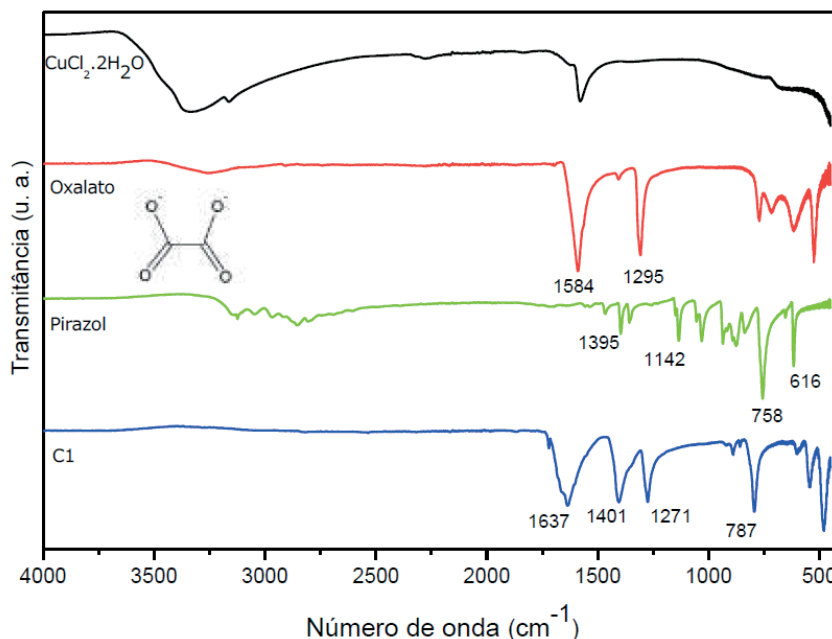
Fonte: Autores

ANÁLISE ESTRUTURAL DOS COMPOSTOS

Investigação espectroscópica da coordenação do grupo oxalato

Os três principais modos vibracionais do grupo oxalato ($C_2O_4^{2-}$) ativos no infravermelho são estiramento assimétrico ($v_{as}COO^-$), estiramento simétrico (v_sCOO^-) e deformação (δO-C-O). Os Em espectros no IV de complexos contendo este dicarboxilato, dependendo da região, bandas associadas a esses modos vibracionais são observadas, e então, pode-se inferir sobre o seu provável modo de coordenação (FERNANDES, 2008).

De maneira geral, o ligante oxalato possui uma forte influência de se coordenar de modo quelante-bidentado, apresentando bandas no IV em aproximadamente 1609-1716 cm^{-1} no estiramento assimétrico ($v_{as}COO^-$) e 1303-1395 cm^{-1} estiramento simétrico (v_sCOO^-). A Figura 21 ilustra os espectros do sal de cobre(II), ligantes livres e do composto C1.

Figura 21. Espectros de absorção na região do IV do composto $CuCl_2 . 2H_2O$, dos ligantes livres oxalato, pirazol e composto C1.

Fonte: Autores.

Investigação espectroscópica da coordenação do grupo fumarato

A coordenação do grupo fumarato $(C_4H_2O_4)^{2-}$ também se caracteriza pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico ($v_{as}COO^-$) e estiramento simétrico (v_sCOO^-) nos espectros no IV (Figura 22).

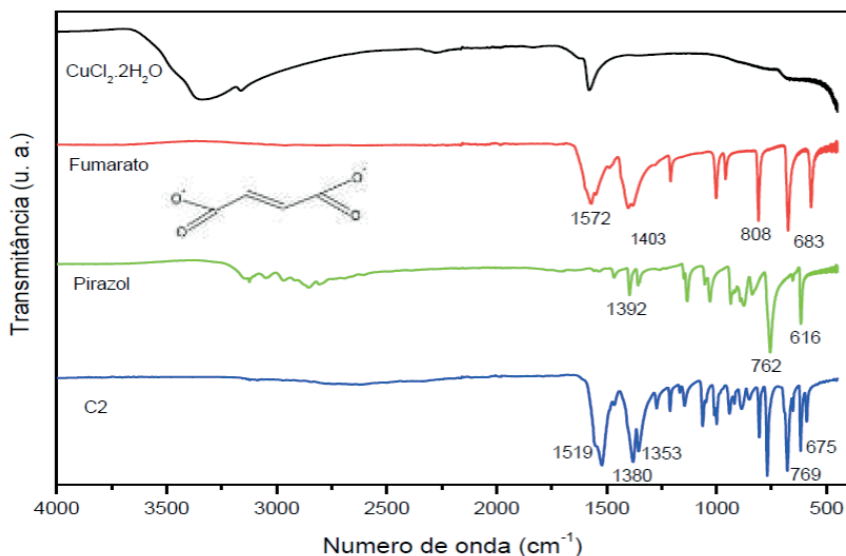
O grupo fumarato é muito versátil do ponto de vista de coordenação, já que ele apresenta uma dupla ligação C=C, ainda que ela confira uma certa rigidez estrutural ao composto. No entanto, verifica-se uma tendência do ligante fumarato atuar como ponte entre centros metálicos.

O estiramento assimétrico que ocorre em uma faixa espectral de 1680 cm^{-1} a 1590 cm^{-1} e o estiramento simétrico entre 1400 a 1350 cm^{-1} conferem uma coordenação em ponte do íon carboxilato e o centro metálico.

Em uma faixa espectral entre 1600 e 1585 cm^{-1} para o estiramento assimétrico e 1440 a 1380 cm^{-1} para o estiramento simétrico, conferem uma coordenação exo-bidentado e quelante.

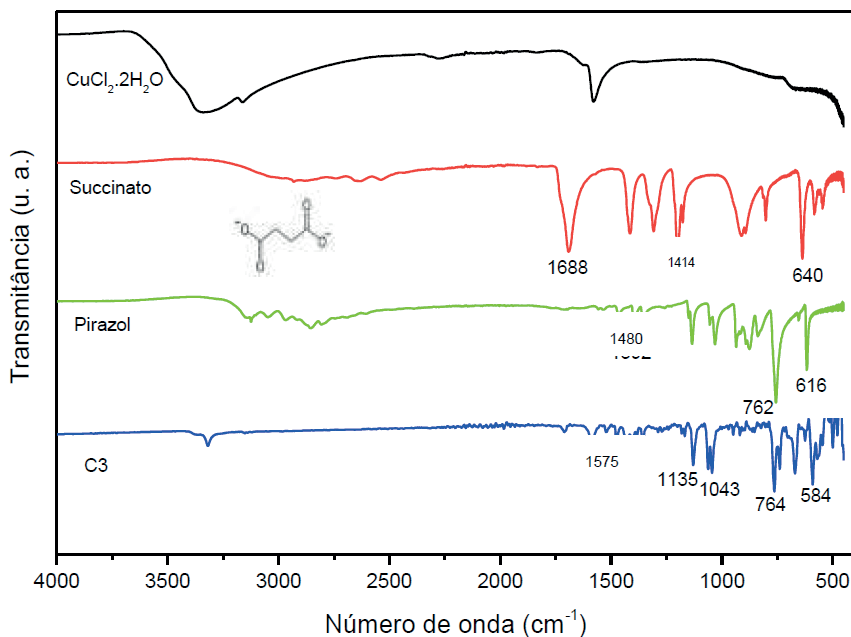
O fumarato trata-se de um carboxilato de cadeia maior e uma ligação dupla carbono-carbono, mesmo apresentando uma rigidez maior ao composto possui maior versatilidade se comparado ao oxalato (FERNANDES, 2008). Desta forma, é possível perceber que os

valores referentes ao estiramento assimétrico ($v_{as}COO^-$) e estiramento simétrico (v_sCOO^-) apresentaram números de ondas menores se comparados ao oxalato. Isto ocorre devido a dupla ligação do fumarato, tornando mais difícil a movimentação dos átomos com composto, proporcionando maior estabilidade à molécula.

Figura 22. Espectros de absorção na região do IV do composto $CuCl_2 . 2H_2O$, dos ligantes livres fumarato, pirazol e composto C2.

Fonte: Autores

Investigação espectroscópica da coordenação do grupo succinato

A coordenação do grupo succinato é representada nos espectros FTIR dos compostos C3 como mostra a Figura 23. A partir desta Figura é possível observar as duas bandas próximas dos intervalos espectrais característicos dos modos vibracionais $v_{as}COO^-$ (1610–1639 cm^{-1}) e v_sCOO^- (1363-1413 cm^{-1}) indicando que houve a a coordenação do ligante succinato. De acordo com alguns compostos estudados foram obtidos valores de v estando este grupo coordenado preferencialmente pelo modo quelante/bidentado (197 cm^{-1}) e ponte (276 cm^{-1} a 239 cm^{-1}) (MEHROTRA E BOHRA, 1983).

Figura 23. Espectros de absorção na região do IV do composto $CuCl_2.2H_2O$, dos ligantes livres succinato, pirazol e o composto C3.

Fonte: Autores

Investigação espectroscópica do composto pirazol

Os modos vibracionais νNH, respiração do anel (ϕ) e γCH fornecem informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros FTIR do ligante livre (Figuras 21 a 23), o modo νNH caracteriza-se por uma absorção na região de 1392 cm^{-1} na região do estiramento assimétrico.

Na análise do pirazol é importante localizar o par de elétrons do átomo de nitrogênio e seu envolvimento na formação da ligação coordenada.

Investigação espectroscópica do composto $[Cu(ox)_2(Pz)_2]$

Os espectros vibracionais na região do IV para o ligante livre oxalato e para o complexo C1 (Figura 21) foram obtidos, e comparados entre si, com o intuito de se analisar os complexos de cobre(II) de acordo com a técnica de análise escolhida.

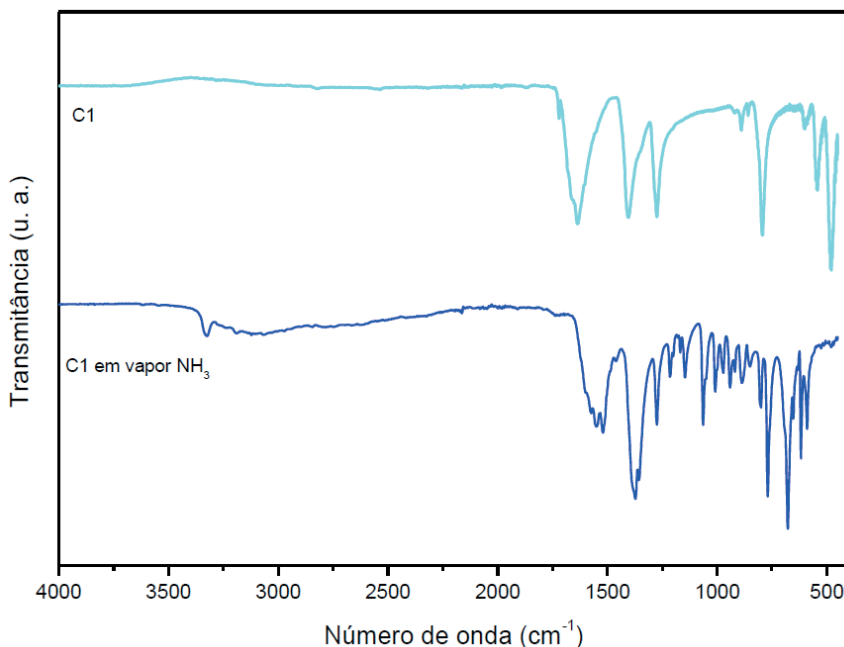
O oxalato possui uma forte influência de se coordenar de modo quelante- bidentado, apresentando bandas no IV em aproximadamente 1609-1716 cm^{-1} no estiramento assimétrico ($v_{as}COO^-$) e 1303-1395 cm^{-1} estiramento simétrico (v_sCOO^-).

O composto C1 apresentou bandas no IV próximas a esses valores, 1637 cm^{-1} no estiramento assimétrico ($v_{as}COO^-$) e 1271 cm^{-1} estiramento simétrico (v_sCOO^-) o que sugere

que houve a coordenação de mais próximas dos valores de coordenação monodentada.

A análise dos espectros no IV do ligante piridínico livre, do oxalato e do composto C1 permitiu obter informações relevantes a respeito da coordenação dos ligantes ao centro metálico. Na região próxima de 3400 cm^{-1} encontram-se bandas menores e finas atribuídas aos modos vibracionais $v_{as}NH_2$, v_sNH_2 e vCH_2, respectivamente.

Após a exposição do composto C1 no vapor de NH_3 (Figura 24), é possível verificar a banda NH (base de Lewis), mas ao mesmo tempo promove uma alteração no comportamento das bandas do composto, sugerindo que a coordenação dos grupos oxalato tenham sido de maneira monodentada, ao se analisar o espectro de IV após a exposição de vapores de amônia, observou-se uma alteração signifivativa nas características dessas bandas, desta forma, atribui-se a coordenação do ligante amin (NH_3) ao centro metálico de cobre(II).

Figura 24. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[Cu(ox)_2(Pz)_2]$ e do mesmo composto exposto ao vapor de NH_3.

Fonte: Autores

Investigação espectroscópica do composto $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$

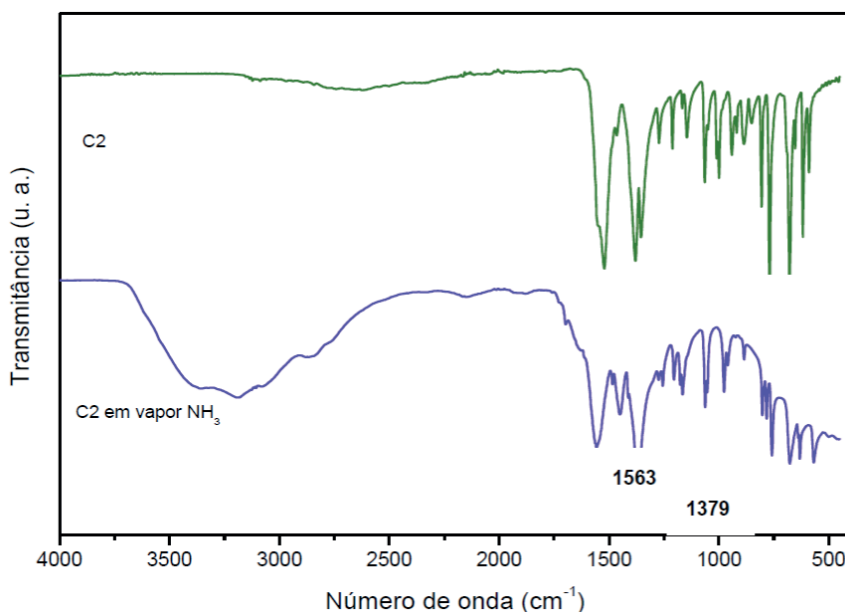
Os modos vibracionais vNH apresenta informações relevantes a respeito do modo de coordenação dos pirazóis. Nos espectros FTIR do ligante (Figura 26), o modo vNH caracteriza-se por uma absorção larga e intensa na região de 3500 a 2200 cm^{-1} o que indica a existência de ligações de hidrogênio.

Esta associação supramolecular é destruída quando os pirazóis coordenam-se de modo monodentado pelo envolvimento do par de elétrons do nitrogênio piridínico na formação da ligação coordenada. Dessa forma, no espectro no FTIR do composto $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ (Figura 25) nota-se uma diminuição da banda.

A coordenação do grupo fumarato também caracteriza-se pela presença dos modos vibracionais estiramento assimétrico (v_{as}COO-) em 1519 cm^{-1} e estiramento simétrico (v_sCOO-) em 1353 cm^{-1} nos espectros no IV.

Já para o composto C2 (Figura 28) exposto ao vapor de NH_3 apresenta os modos vibracionais de estiramento assimétrico (v_{as}COO-) em 1563 cm^{-1} e de estiramento simétrico (v_sCOO-) em 1379 cm^{-1}.

Desta forma, os valores apresentados nos espectros FTIR para o composto C2 indica a coordenação entre o centro metálico de cobre(II) pelo ligante fumarato conferindo uma ligação em ponte do íon carboxilato e pirazol ao centro metálico.

Figura 25. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ e do composto exposto ao vapor de NH_3.

Fonte: Autores

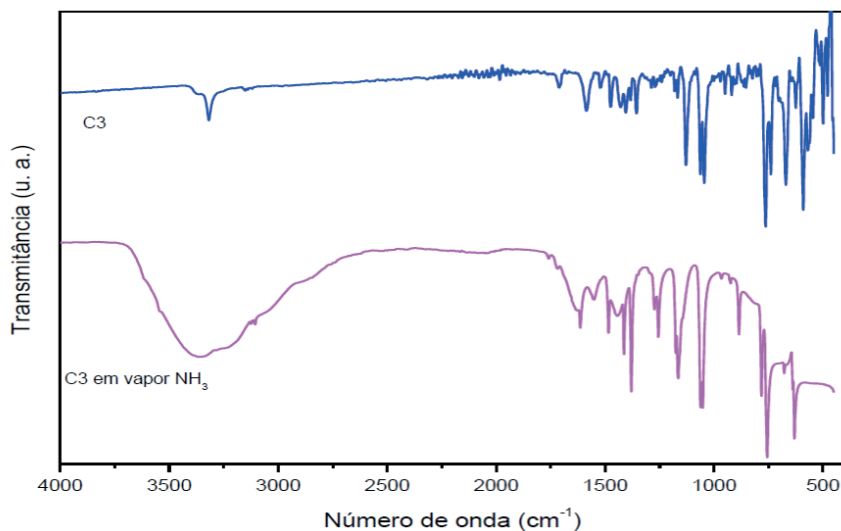
Investigação espectroscópica do composto $[Cu(suc)_2(Pz)_2]$

Os espectros vibracionais FTIR para o ligante livre succinato e para o complexo C3 (Figura 23) foram obtidos e comparados entre si, cujo objetivo foi criar um banco de dados espectroscópicos de complexos de cobre(II). No espectro FTIR do composto C3 observam-

se as duas bandas nos intervalos espectrais característicos dos modos vibracionais v_{as}COO- (1581 cm^{-1}) e v_sCOO- (1468 cm^{-1}), confirmando a coordenação do ligante succinato.

Entretanto, o presente espectro (Figura 26) apresenta bandas com absorção fraca e pouco definida. Vale ressaltar que a formação de bandas fracas não indica que não houve a coordenação do ligante succinato ao centro metálico, visto que houve a alteração da coloração do precursor. As baixas intensidades observadas no espectro de infravermelho podem ser decorrentes de uma baixa estabilidade do composto, conforme apresentado pelo ponto de fusão 314,1 °C quando comparado aos demais compostos de coordenção sintetizados.

Comparando os espectros de infravermelho (Figura 26) do composto C3 antes e após a sua exposição aos vapores de amônia, pode-se observar uma alteração significativa nas bandas de v_{as}NH, além de uma maior definição das bandas referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do dicarboxilato. Por essa análise pode-se inferir que após a exposição aos vapores de amônia a estabilidade do composto tenha aumentado, já que não houve reversibilidade do processo.

Figura 26. Espectros de absorção na região do IV do composto de partida $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ e do mesmo composto exposto ao vapor de NH_3.

Fonte: Autores

Os compostos C1, C2 e C3 também foram expostos aos vapores de outros solventes: acetona, diclorometano e metanol, no entanto não apresentaram alteração em suas colorações iniciais e portanto, não apresentam comportamento vapocrômico diante destes solventes.

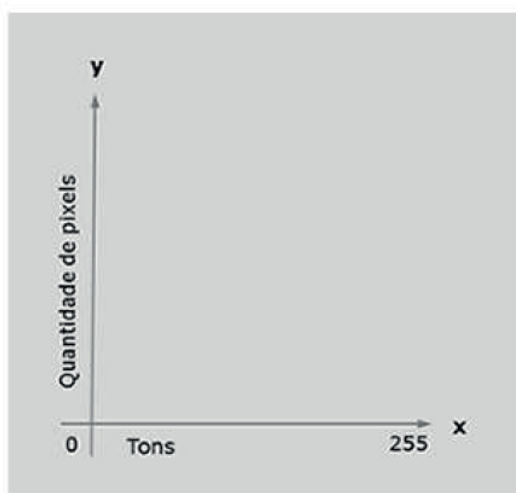
A análise das cores observadas dos compostos C1, C2 e C3 foram analisadas

utilizando histogramas conforme apresentado a seguir.

Histogramas RGB

Um histograma é um gráfico de barras e existem 3 tipos de histogramas de fotografia – o RGB, o de canais individuais de cores (relativo às cores vermelha, verde e azul) e o de luminância.

O eixo "x" (horizontal) varia de 0 a 255, e mostra os tons dos pixels da imagem e o eixo "y" (vertical) mostra a quantidade de pixels em cada tom (Figura 27).

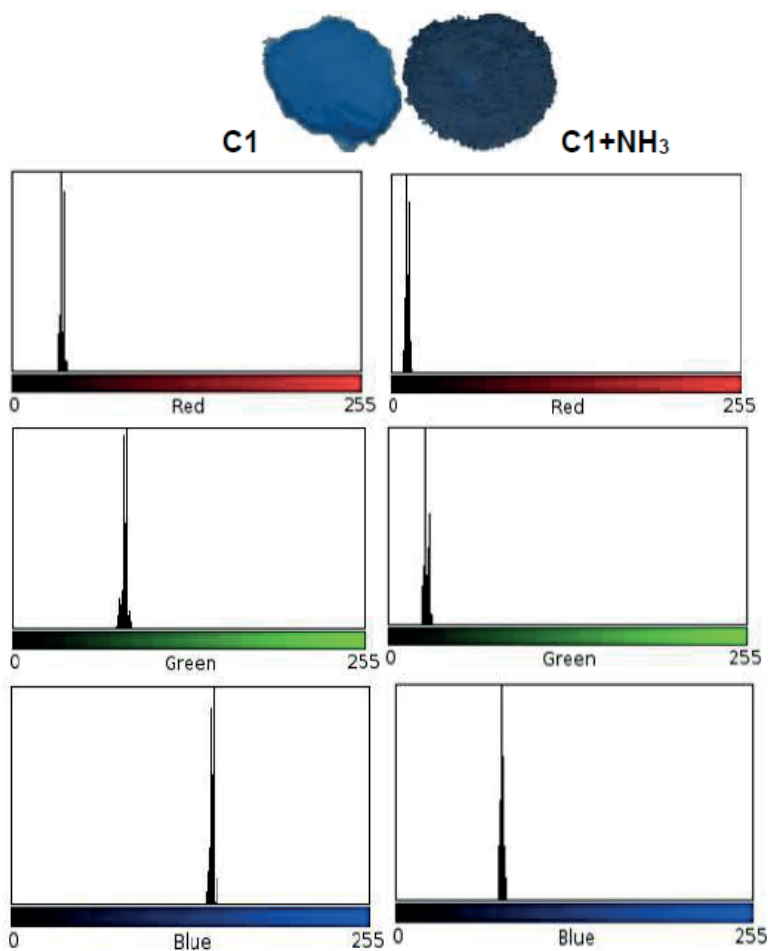
Figura 27. Representação do eixo cartesiano dos pixels e tons.

Fonte: CAMERA NEON, 2023.

O Histograma RGB trabalha com o sistema de cores RGB, ou seja, cores-luz. É importante notar que o histograma RGB não mostra as cores de uma imagem. Ele mostra a iluminação. O tom 0 é a sombra pura, e representa o preto absoluto, enquanto o tom 255 é a luz mais forte, e representa o branco absoluto. O tom 127 é o meio-tom central (a luz média, ou a sombra média). Ao examinar um histograma, percebe-se que quanto mais área ocupada no gráfico para a esquerda do tom central, mais sombras há na imagem, e quanto mais para a direita, mais luzes. Não há texturas nas regiões de preto absoluto e branco absoluto em uma fotografia, e pode-se dizer que essas cores foram "cortadas" ou "estouradas".

A seguir apresentam-se as fotografias dos compostos (C1 e C1 em vapor NH_3; C2 e C2 em vapor NH_3, C3 e C3 em vapor NH_3) tiradas com um tripé e por isso possuem exatamente o mesmo ângulo.

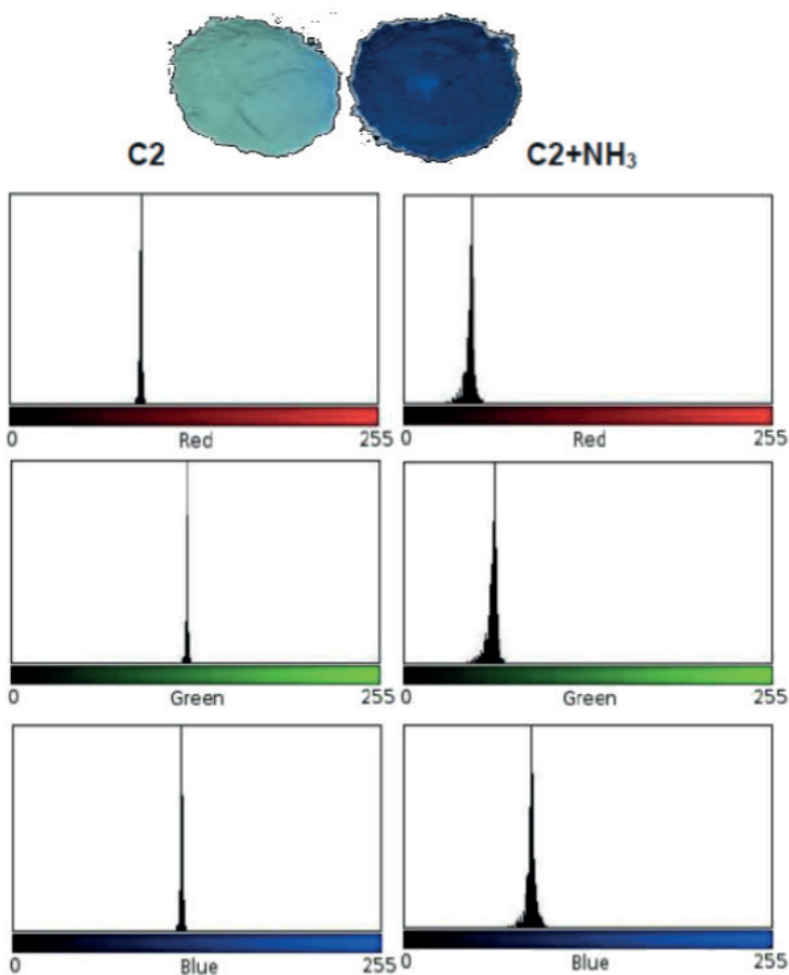
Análise das cores por RGB do composto $[Cu(ox)_2(Pz)_2]$ – C1

A cor do composto C1 é caracterizada pela seguinte proporção de RGB: 11,132; 80,725 e 142,998, quando exposto aos vapores de amônia destacado na Figura 28, observou-se um deslocamento dessas regiões para os seguintes valores: 35,632; 25,893 e 75,157. Esses deslocamentos apresentados pelos histogramas RGB refletem as alterações das colorações do composto C1 antes e após sua exposição ao vapor de NH_3.

Figura 28. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C1 e após sua exposição aos vapores de NH_3.

Fonte: Autores

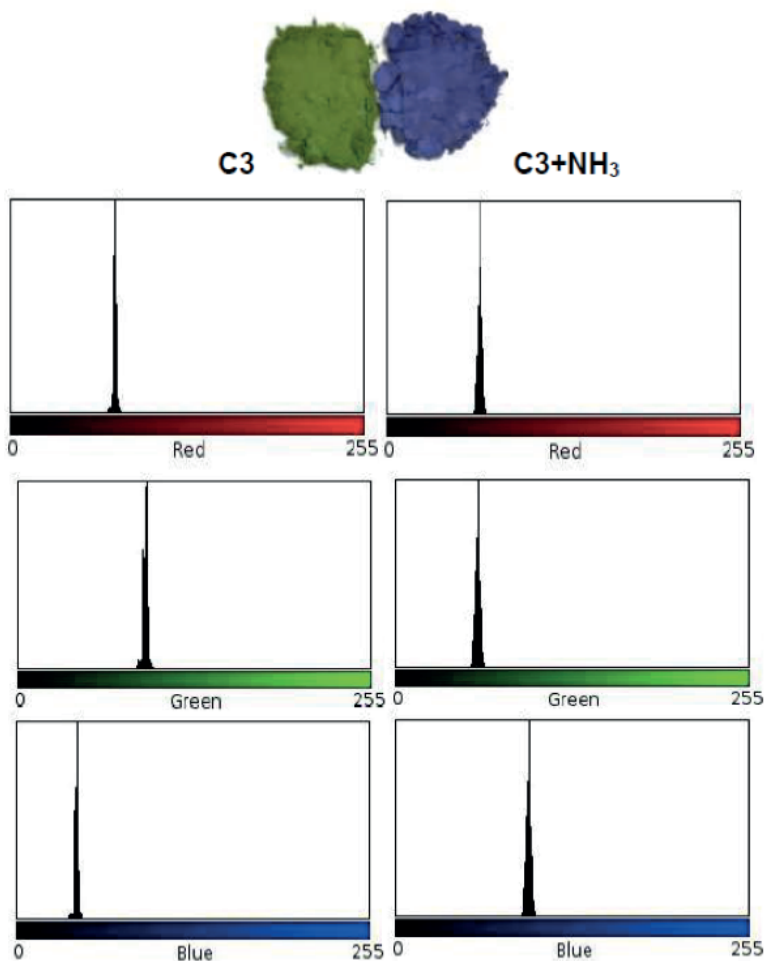
Análise das cores por RGB do composto $[Cu(fum)_2(Pz)_2]$ – C2

De forma semelhante ao composto anterior, a inserção do fumarato ao centro metálico de cobre(II) resultou em uma coloração com as seguintes proporções de RGB: 90,47; 121,47 e 116,327. Quando exposto aos vapores de amônia observou-se um deslocamento dessas regiões para os seguintes valores: 44,689; 60,247 e 87,626. Esses deslocamentos apresentados pelos histogramas RGB refletem as alterações das colorações do composto C2 antes e após sua exposição ao vapor de NH_3 como pode ser observado na Figura 29.

Figura 29. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C2 e após sua exposição aos vapores de NH_3.

Fonte: Autores.

Análise das cores por RGB do composto [Cu(suc)2(pz)2] – C3

A inserção do ligante dicarboxilato succinato, provocou mudança na coloração do composto C3, apresentando a proporção de RGB: 74,823; 91,843 e 42,247. Quando exposto aos vapores de amônia observou-se um deslocamento dessas regiões para os seguintes valores: 66,448; 58,448 e 95,448. Esses deslocamentos apresentados pelos histogramas RGB refletem as alterações das colorações do composto C3 antes e após sua exposição ao vapor de NH_3 conforme a Figura 30.

Figura 30. Histogramas da imagem colorida separado por canal RGB do composto C3 e após sua exposição aos vapores de NH_3.

Fonte: Autores.

Os histogramas obtidos permitiram analisar as diferenças entre as amostras após a exposição aos vapores de NH_3. A Tabela 6, apresenta os dados compilados dos histogramas RGB dos compostos de coordenação de cobre(II) antes e após a exposição aos vapores de NH_3.

Tabela 6. Valores de RGB e seus respectivos desvios para os compostos C1, C2 e C3 na ausência e na presença de NH_3.

C1	Sem NH_3	Desvio	Com vapor NH_3	Desvio
R	11,132	1,259	35,632	1,377
G	80,725	1,284	25,893	1,686
B	142,998	1,227	75,157	1,099
Media	77,326	1,13	45,621	1,37
C2	**Sem NH_3**	**Desvio**	**Com vapor NH_3**	**Desvio**
R	90,47	0,954	44,689	3,754
G	121,47	0,954	60,247	3,924
B	116,327	0,938	87,626	3,612
Media	109,423	13,611	64,187	18,147
C3	**Sem NH_3**	**Desvio**	**Com vapor NH_3**	**Desvio**
R	74,823	12,1	66,448	1,734
G	91,843	1,604	58,448	1,734
B	42,247	1,333	95,448	1,734
Media	69,654	20,607	73,448	15,992

Fonte: Autores.

Diante dos resultados de valores RGB obtidos, pode-se inferir que os três compostos sintetizados apresentam potencial para aplicações como sensores vapocrômicos, já que alterações das colorações foram visualmente perceptíveis e comprovadas pelos histogramas.

CONCLUSÃO

Os compostos de coordenação contendo íons Cu^{2+} e ligantes dicarboxilatos como oxalato, fumarato e succinato, além do ligante pirazol foram sintetizados (C1, C2 e C3). A análise pelo infravermelho inferiu que houve coordenação dos ligantes ao centro metálico. A partir dos espectros FTIR qual foi o tipo de coordenação foi possível observar as coordenações de maneira quelante aos ligantes dicarboxilatos.

Os compostos sintetizados (C1, C2 e C3) mostram comportamento vapocrômico em relação aos vapores de NH_3 e não apresentam comportamento vapocrômico em relação aos demais solventes investigados.

O composto C1 foi o único que apresentou reversibilidade na sua cor após exposição e retirada ao vapor de NH_3.

A análise dos histogramas de RGB comprovou o caráter vapocrômico dos compostos sintetizados quando expostos aos vapores de NH_3.

Os compostos sintetizados podem ser utilizados como sensores químicos vapocrômicos em relação ao vapor de NH_3.

Ao expor os compostos C1, C2 e C3 aos vapores de NH_3 foram observadas alterações das colorações quando comparados aos seus precursores, revelando o caráter vapocrômico das espécies, constatado pela análise dos histogramas de RGB. Mostrando que os complexos sintetizados ser utilizados como sensoresquímicos vapocrômicos para a NH_3. Constatou-se também a irreversibilidade do processo para os compostos C2 e C3.

REFERÊNCIAS

ACHESON, R. M. **An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds**. 3th ed. New York: Wiley-Interscience, 1976. 354 p.

ALBINO, E. D.; SANTOS, B. R.; STEVANATO, A. SÍNTESE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO CONTENDO COBRE(II) COM LIGANTES DICARBOXILATOS: ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES VAPOCRÔMICAS. In: Érica de Melo Azevedo. **O conhecimento científico na química 2**. 1. ed. Ponta Grossa - PR: Atena Editora, 2020, v. 2, p. 265-281.

ARAKI, K. Estratégia supramolecular para a nanotecnologia. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007.

BI, F.W.; MAX, S. **Principles of color technology**, 2th ed., New York: John Wiley, 1981.

BÎRZESCU, M.; MILEA, M.; ROŞU, D.; LEDEŢI, I.; RAFAILĂ, M.; SASCA, V.; NICULESCU, M. Synthesis and thermal analysis of the nickel(II) oxalate obtained through the reaction of ethylene glycol with $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. In: ANDRUH, M. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 59, n. 6-7, p. 555-563, 2014.

BOLDOG, I.; RUSANOV, E. B.; CHERNEGA, A. N; SIELER, J.; DOMASEVITCH, K. V. One-and two-dimensional coordination polymers of 3,3', 5,5'-tetramethyl-4,4'- bipyrazolyl, a new perspective crystal engineering module. **Polyhedron**, v. 20, p. 887- 897, 2001.

Como Interpretar um Histograma de Fotografia. **Cameraneon**. Disponível em: <http://cameraneon.com/tecnicas/histograma/>. Acesso em: 03 set. 2023

CORRÊA, J. R. A**. Polímeros de coordenação de cobre(II) contendo ligantes nitrogenados lineares. Caracterização estrutural e propriedades vapocrômicas**. 2007. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

COTTON, F. A; WILKINSON, G. **Advanced inorganic chemistry**. 5th Edition, New York: Wiley, 1988.

DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, p. 227- 250, 1980.

FARIAS, R. F. **Química de Coordenação**: fundamentos e atualidades. Campinas: Ed. Átomo, 2. ed., 2009.

FERNANDES, R. F. **Síntese e caracterização de estruturas supramoleculares organizadas a partir de sistemas de paládio(II)/ácidos dicarboxílicos/ligantes lineares nitrogenados**. 2008. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

FERREIRA, J. P. A. **Estudos de halogenação de 5-estiril-3-(2-hidroxifenil)-1H- pirazóis**. 2008. 167 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade Química Orgânica e Produtos Naturais, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

GOLUB, A. M.; KÖHLER, H.; SKOPENKO, V. V. **Chemistry of pseudohalides**. New York: Elsevier, 1986.

GROVE, L. J.; RENNEKAMP, J. M.; JUDE, H.; CONNICK, W. B. A new class of platinum(II) vapochromic salts**. Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 1594-1595, 2004.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry principles of structure and reactivity**. 4th ed. New York: Harper Collins College Publishers, 1993. 964 p.

HATHAWAY, B. J. Copper. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 35, p. 211-252, 1981.

HATHAWAY, B. J. Copper. **Comprehensive coordination chemistry**: the synthesis, reaction, properties & applications of coordination compounds. Oxford: Pergamon Press, 1987. v. 5, 634 p.

International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC. **Periodic Table of Elements**. Disponível em: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of- elements/>. Acesso em: 25 ago. 2023.

JOULE, J. A.; MILLS, K.; SMITH, G. F. **Heterocyclic chemistry**. 3th ed. London: Chapman & Hall, 1995. p. 394-407.

KEENE, T. D.; HURSTHOUSE, M. B.; PRICE, D. J. 1,4- Diazoniabicyclo[2.2.2]octaneaquabis(oxalato-^{2}O,O') cuprate(II) dihydrate. ***Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications***, v. E60, n. 4, p. m378- m380, 2004.

KEENE, T. D.; HURSTHOUSE, M. B.; PRICE, D. J. Poly[methylamine-μ- oxalato- copper(II)]. **Acta Crystallographica Section E**, v. E62, n. 6, p. m1373-m1375, 2006.

LEGENDRE, A. O. **Novas espécies moleculares e supramoleculares de cobre (II) contendo aminas bidentadas**: síntese, caracterização do comportamento vapocrômico. 2009. 139 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

LIMA, L. S. **Síntese, caracterização e estudo térmico dos succinatos de lantanídeos(III) e de ítrio(III), no estado sólido**. 2013. 87 f. Tese (Doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.

LEHN, J-M. **Supramolecular chemistry**: concepts and perspectives. Weinheim: VCH, 1995.

LÓPEZ-BANET, L.; SANTANA, M. D.; GARCÍA, G.; PÉREZ J.; GARCÍA L.; LEZAMA, L.; SILVA, I. DA. Blocking and bridging ligands direct the structure and magnetic properties of dimers of pentacoordinate nickel (II). **Dalton Transactions**, v. 44, n. 15, p. 6839-6847, 2015.

MEHROTRA, R. C.; BOHRA, R. **Metal carboxylates**. Academic Press, 1983.

Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 09** – Programa de Prevenção de Riscos Ambientais. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2014.

Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 15** – Atividades e Operações Insalubres. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 2014.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 5th ed. New York: John Wiley, 1997. 432 p.

NELSON, D. L., Cox, M. M. **Lehninger Principles of Biochemistry**. 3th ed. New York: W. H. FREEMAN AND COMPANY, 2002.

NETTO, A. V. G., FREM, R. C. G.; MAURO, A. E. A química supramolecular de complexos pirazólicos. **Química Nova**. v. 31, n. 5, p. 1208-1217, 2008.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, Part II. Underlying theories. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 10, p. 643-648, 1968.

PEDRINI, H.; SCHWARTZ, W. R. **Análises de imagens digitais**: princípios, algoritmos e aplicações. 1. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2008.

RAO, C. N. R.; NATARAJAN, S.; VAIDHYANATHAN, R. Metal carboxylates with open architectures. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 12, p. 1466-1496, 2004.

REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 35, 2012**. Águas de Lindóia. Síntese de bispirazóis-4-carbaldeídos a partir da reação de formação de Duff.** Niterói**:** Sociedade Brasileira de Química, 2012.

SADIMEENKO, A. P.; BASSON, S. S. Organometallic complexes of heterocycles II: complexes of pyrazoles. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 147, p. 247-297, 1996.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**. 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, F. A. DA, IONASHIRO, E. Y.; FILHO, L. H. B. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos fumaratos de térbio(III), disprósio (III), hômio (III) e térbio(III)**. Goiânia, 5 f, 2010.

SINGH, B. P.; SINGH, B. Synthesis and magnetic properties of one-dimensional metal oxalate networks as molecular-based magnets. In: KULKARNI, G. U. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 1, p. 11-16, fev. 2000.

SOUTO, R. P. Segmentação de imagem multiespectral utilizando-se o atributo matiz. 2000. 171 p. (INPE10104-TDI/895). Dissertação (Mestrado em Sensoriamento Remoto) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 2000.

STEED, J. W.; TURNER, D. R.; WALLACE, K. J. **Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry**. New York: John Wiley, 2007.

STEVANATO, A**. Investigação estrutural e efeitos imunológicos e tuberculostáticos de complexos de paládio (II)**. 2009. 177f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

TAKAHASHI, P. M. **Síntese e caracterização de espécies supramoleculares de níquel(II) contendo pirazois e pseudo-haletos com possíveis aplicações magnéticas**. 2007. 100 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

TROFIMENKO, S. The coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. **Progress in Inorganic Chemistry**, v. 34, p. 115-210, 1986.

TUCZEK, F.; BENSCH, W. Strong antiferromagnetic coupling in cis-mu-1,3-azide- bridge copper (II) dimers-trigonal-bipyramidal vs. quadratic planar coordination with a nearly identical binucleating ligand system. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n, 6, p. 1482-1486, 1995.

YE, B. H.; TONG, M. L.; CHEN, X. M. Metal-organic molecular architectures with 2,2′-bipyridyl-like and carboxylate ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 5, n. 6, p. 545-565, 2005.

ANDREZA OLIVEIRA DOS SANTOS: Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Química
Londrina - PR
http://lattes.cnpq.br/6979579444343422

ADRIANA PEREIRA DUARTE: Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química
Campo Grande – MS
http://lattes.cnpq.br/1602556930305658

CRISTIANA DA SILVA: Universidade Federal da Grande Dourados
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia
Dourados - MS
http://lattes.cnpq.br/2680068218560864

DÉLIA DO CARMO VIEIRA: Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
Londrina - PR
http://lattes.cnpq.br/8804475615271864

JANKSYN BERTOZZI: Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Química
Londrina - PR
http://lattes.cnpq.br/8529424268926357

ALESSANDRA STEVANATO: Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Química
Londrina – PR
http://lattes.cnpq.br/9881117368267928